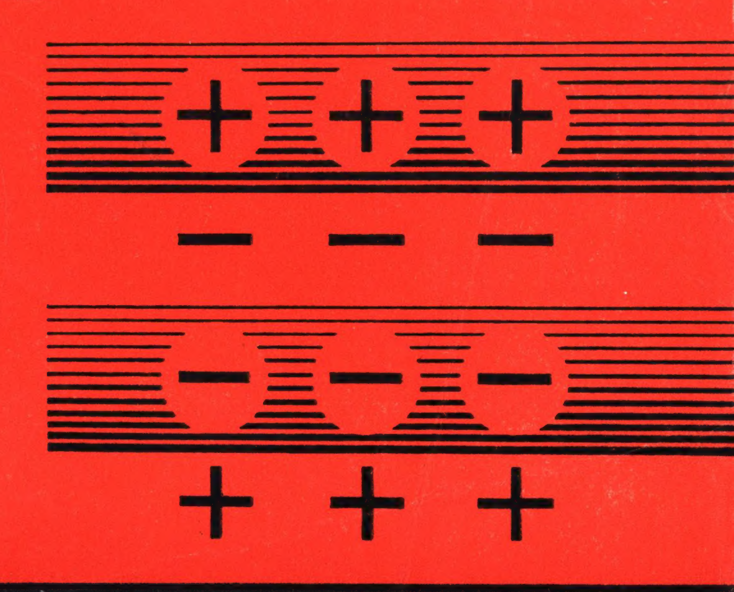
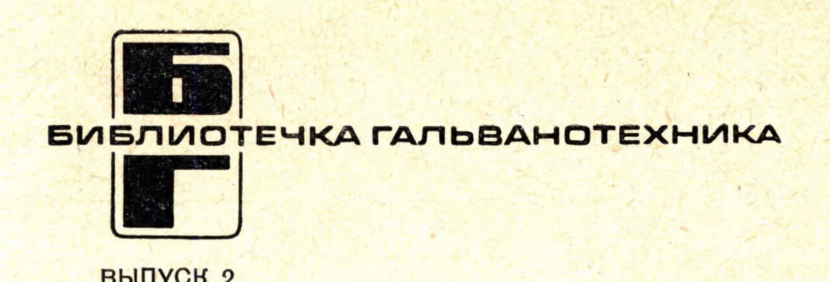




В. А. ИЛЬИН

ЦИНКОВАНИЕ КАДМИРОВАНИЕ ЛУЖЕНИЕ И СВИНЦЕВАНИЕ



ВЫПУСК 2

В. А. ИЛЬИН

ЦИНКОВАНИЕ, КАДМИРОВАНИЕ, ЛУЖЕНИЕ И СВИНЦЕВАНИЕ

ИЗДАНИЕ 4-е, ДОПОЛНЕННОЕ
И ПЕРЕРАБОТАННОЕ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ Д-РА ТЕХН. НАУК
ПРОФ. П. М. ВЯЧЕСЛАВОВА



Ленинград
„Машиностроение"
Ленинградское отделение
1977

6П4.52

И46

УДК 669.58+669.738+669.687+669.48

Ильин В. А.

И46 Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Изд. 4-е, перераб. и доп. Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1977.

96 с. с ил. (б-ка гальванотехника).

В брошюре дано описание свойств цинковых, кадмиевых, оловянных и свинцовых покрытий, применяемых для защиты от коррозии, а также для обеспечения специальных свойств поверхности металлических деталей. Приведены наиболее эффективные составы электролитов, методы их приготовления и корректирования. Рассмотрены причины, обуславливающие различные дефекты покрытий и даны способы их устранения. Особое внимание обращено на применение нетоксичных электролитов и создание безопасных условий труда рабочих.

Четвертое издание (3-е изд. 1971 г.) дополнено новыми электролитами по цинкованию, кадмированию и свинцеванию.

Брошюра рассчитана на квалифицированных рабочих, лаборантов и мастеров гальванических цехов. Она также может быть использована технологами гальванических цехов.

И $\frac{31104-119}{038(01)-77}$ 119—77 **6П4.52**

ИБ № 553

Виталий Алексеевич Ильин

ЦИНКОВАНИЕ,
КАДМИРОВАНИЕ,
ЛУЖЕНИЕ И
СВИНЦЕВАНИЕ

(Библиотечка гальванотехника, выпуск 2)

Редактор издательства *В. П. Васильева*
Обложка художника *Н. И. Абрамова*
Технический редактор *В. Ф. Костина*
Корректор *Т. Н. Гринчук*

Сдано в набор 3/II 1977 г. Подписано к печати 19/IV 1977 г.
М-12221. Формат издания $84 \times 108^1/_{32}$
Бумага машино-мелованная. Прив. печ. л. 5,04. Уч.-изд. л. 5,4
Зак. № 3. Тираж 20 000 экз. Цена 21 коп.

Ленинградское отделение издательства «Машиностроение»
191065, Ленинград, Д-65, ул. Дзержинского, 10

Ленинградская типография № 6 Союзполиграфпрома
при Государственном комитете Совета Министров СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10

И $\frac{31104-119}{038(01)-77}$ 119—77



Предисловие

Защитные металлические покрытия, к которым в первую очередь относятся цинковые и кадмиевые покрытия, широко применяются в самых разнообразных отраслях промышленности. Важное значение имеют также покрытия оловом, свинцом и их сплавами в приборостроении с целью защиты от коррозии и придания поверхности особых свойств и, в частности, способности к пайке.

В технологии электролитических покрытий цинком, кадмием, оловом и свинцом за последние годы получили значительное развитие новые электролиты и в частности нецианистые, которые обеспечивают высокое качество покрытий, интенсификацию процессов и замену токсичных электролитов. В брошюре уделено должное внимание опыту передовых предприятий страны и разработкам ведущих исследовательских организаций по новым техническим решениям в области гальванотехники.

I ЦИНКОВАНИЕ

1. СВОЙСТВА ЦИНКОВОГО ПОКРЫТИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Цинковые покрытия являются достаточно эластичными и хорошо выдерживают развальцовку, изгибы, вытяжку. Свежеосажденный цинк хорошо паяется с применением бескислотных флюсов; для пайки цинковых покрытий, находившихся на воздухе длительное время, необходимы активные флюсы.

Цинк относится к весьма активным металлам, легко реагирующим с кислыми и щелочными растворами. В паре с железом, имеющим более положительный потенциал, цинк является анодом, поэтому в результате коррозионных процессов, происходящих на поверхности оцинкованных деталей под действием влажного воздуха, растворяется цинк, а не основной металл. Коррозионный процесс, происходящий по такой схеме, является более благоприятным, чем в случае катодных покрытий, например никель по стали, так как разрушение основного металла практически не происходит до тех пор, пока сохраняется цинковое покрытие. На поверхности цинка в атмосферных условиях влажный воздух, содержащий углекислый газ, сернистые соединения и тому подобные вещества, обусловливает образование светло-серых продуктов коррозии в виде тонкого слоя гидроокиси цинка $Zn(OH)_2$, карбонатов цинка $ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$.

В промышленной и приморской атмосферах в состав продуктов коррозии входят также хлориды и сульфаты цинка. Скорость коррозии цинкового покрытия по мере накопления на поверхности продуктов коррозии уменьшается в результате частичного заполнения пор в покрытии. Таким образом, пленка из продуктов коррозии толщиной до 20 мкм служит своего рода дополнительной защитой.

Анодный характер цинка по отношению к стали обусловливает возможность защиты оголенных участков поверхности, отстоящих на расстоянии нескольких миллиметров от кромки покрытия. Забоины и царапины в покрытии не влияют существенно на коррозию изделий. Протекторное действие цинка обусловливает также за-

щиту от коррозии непокрытой резьбы гаек, если они навинчены на оцинкованные болты, срезы листовых оцинкованных материалов, проволоки и т. п.

В некоторых случаях цинковое покрытие принимает катодный характер защиты по отношению к стали, например при воздействии горячей воды (температура выше 70° С), в результате происходит весьма интенсивная коррозия стали, а цинковое покрытие не разрушается.

Защитное действие цинкового покрытия резко ослабляется в атмосфере, содержащей продукты органического происхождения: синтетические смолы, олифу, хлорированные углеводороды и т. п. вещества. Цинковые покрытия разрушаются, если они находятся в контакте или в одном и том же закрытом объеме со свежеокрашенными и промасленными деталями. Для повышения химической устойчивости цинка при воздействии агрессивной атмосферы его поверхность подвергают специальной химической обработке в растворах, содержащих хромовую кислоту или ее соли, при этом в результате реакции образуются пленки хроматов цинка, значительно улучшающие коррозионную устойчивость покрытия. Устойчивость достигается также обработкой оцинкованных деталей в растворах, содержащих соли фосфорной кислоты. Эта операция называется фосфатированием.

Высокие защитные свойства цинковых покрытий, обусловленные анодным характером этого покрытия и низкой стоимостью цинка по сравнению с другими цветными металлами, обусловливают широкое распространение процесса цинкования в различных отраслях промышленности. Цинковые покрытия составляют более 60% всех видов металлических покрытий, применяемых в народном хозяйстве. Цинкованию подвергаются листы кровельного железа, трубы, каркасы, шасси радиоприемников, детали автомобилей, приборов, станков, сельскохозяйственных машин, крепежные детали, проволока и другие изделия массового производства.

Толщина цинкового покрытия на деталях устанавливается в зависимости от условий эксплуатации изделий, а также условий сопряжения деталей при сборке. Выбор толщины покрытия производится в соответствии с ведомственными нормами, отраслевыми стандартами и другой нормативно-технической документацией.

Таблица 1. **Толщина цинкового покрытия**

Характеристика условий эксплуатации	Толщина мкм	Обозначение по ГОСТ 9791—68
Легкие условия (ЛС). Отапливаемые и вентилируемые помещения. Относительная влажность 65 ± 15% при температуре 25° С	6—9	Ц 6
Средние условия (СС). Отсутствие атмосферных осадков, неотапливаемые помещения, атмосфера загрязнена небольшим количеством промышленных газов. Температура воздуха от —60 до +60° С, относительная влажность 95 ± 3% при температуре +30° С	15—18	Ц 15 хр
Жесткие условия (ЖС). Эксплуатация на открытом воздухе. Воздействие атмосферных осадков, загрязненных промышленными газами. Относительная влажность 95 ± 3% при температуре +35° С (тропические условия)	24—30	Ц 24 хр
Эксплуатация в особых условиях. Длительное пребывание в воде. Атмосфера насыщена промышленными газами	36—42	Ц 36 хр

В табл. 1 даны рекомендации по выбору толщины цинкового покрытия в зависимости от условий эксплуатации и приведено обозначение цинкового покрытия на чертежах деталей. При выборе толщин покрытия для мелких резьбовых крепежных деталей необходимо учитывать условия свинчиваемости, поэтому толщина слоя цинка на резьбовых деталях с шагом до 0,8 мм устанавливается 3—6 мкм для деталей с шагом более 0,8 мм — 9—18 мкм.

Необходимо также принимать во внимние, что если деталь находится внутри прибора и защищена кожухом от попадания влаги, а при работе прибора выделяется теплота, то условия эксплуатации детали являются менее жесткими, чем условия эксплуатации изделия.

Цинковые покрытия бывают от серого до светло-серого цвета. При длительном хранении оцинкованных деталей допускается потускнение поверхности. Образование осыпающегося белого налета на цинковом покрытии ухудшает его внешний вид, но не снижает защитных свойств.

Для цинковых покрытий, подвергнутых хроматированию, цвет — от золотисто-желтого до желтовато-зеленого с радужным оттенком. Коричневый цвет пленки не допускается. Отсутствие хроматной пленки в порах и раковинах литья, в швах сварки и около них, вблизи щелевых зазоров и малых отверстий допускается. Нарушение хроматной пленки в виде отдельных рисок и точек тоже допускается. Цинковое фосфатированное покрытие имеет цвет от светло-серого до темно-серого с явно выраженной кристаллической структурой фосфатной пленки. Основные физические свойства цинка представлены ниже:

Плотность, г/см^3	7,1
Температура плавления, °С	420
Твердость электролитического цинка, кгс/мм^2 . . .	50—60
Электрическое сопротивление, Ом·см	$5{,}75 \cdot 10^{-6}$

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

Электролитическое выделение цинка на катодной поверхности может осуществляться из растворов различных соединений, в которых цинк находится как в виде простых катионов, так и в виде комплексных катионов и анионов.

Стандартный потенциал цинка равен 0,76 В, в электролитах для цинкования потенциал выделения цинка более отрицателен (от —0,8 В для кислых электролитов и до —1,25 В для цианистых).

Потенциал выделения водорода во всех электролитах цинкования более положителен и это должно препятствовать разряду цинка на катоде, однако вследствие большого перенапряжения водорода на цинке его потенциал становится более электроотрицательным и цинк выделяется на катоде с достаточно высоким выходом по току.

Для осаждения цинковых покрытий в гальванических цехах применяют различные электролиты: кислые, цианистые, аммиакатные, цинкатные и др., отличающиеся своими свойствами, качеством цинковых покрытий, условиями электролиза.

Основной характеристикой электролита является его рассеивающая способность, т. е. свойство электролита образовывать равномерные по толщине покрытия на катоде сложной формы.

Рассеивающая способность, как показали исследования свойств различных по составу электролитов, зависит

от катодной поляризации, т. е. отклонения потенциала катода от равновесного значения по мере увеличения плотности тока. Чем больше катодная поляризация, тем выше рассеивающая способность электролита.

На рис. 1 приведены кривые катодной поляризации для наиболее распространенных электролитов. Из рисунка видно, что наибольшая катодная поляризация наблю-

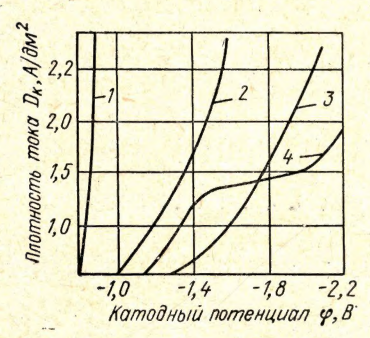


Рис. 1. Катодная поляризация в электролитах цинкования:

1 — сульфатном; *2* — аммиакатном; *3* — цианистом; *4* — цинкатном

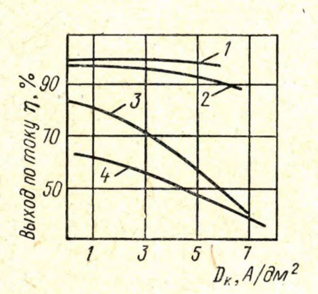


Рис. 2. Зависимость выхода по току от плотности тока в электролитах цинкования:

1 — борфтористоводородном; *2* — аммиакатном; *3* — цианистом; *4* — пирофосфатном

дается в цианистом электролите, в котором получаются наиболее равномерные покрытия на сложнопрофилированных деталях.

Катодная поляризация влияет также и на структуру покрытия — мелкозернистые покрытия получаются обычно в электролитах с более значительной катодной поляризацией.

Увеличение электропроводности электролитов также способствует улучшению их рассеивающей способности, что характерно для цинкатных электролитов. Существенное значение для рассеивающей способности имеет характер изменения выхода по току с ростом плотности тока. В том случае, когда выход по току значительно падает с увеличением плотности тока, рассеивающая способность улучшается.

На рис. 2 представлены графики зависимости выхода по току от плотности тока для тех же электролитов. Из рисунка видно, что хорошая рассеивающая способность

цианистых электролитов обусловлена также характером зависимости выхода по току от плотности тока.

Во всех электролитах для цинкования цинк двухвалентен и его электрохимический эквивалент равен 1,22 г/(А·ч). В соответствии с законом Фарадея толщина покрытия δ, осаждаемого за 1 ч (T), при плотности тока 1 А/дм² ($D_к$) и выходе по току 100% (η) составит: $\delta = D_к C \eta T/\gamma = 1 \cdot 1{,}22 \cdot 100 \cdot 1/7{,}1 = 17{,}2$ мкм.

Плотность цинка в расчетной формуле принята равной 7,1 г/см³, это значение соответствует плотности металлургического цинка. Плотность электролитического цинка в зависимости от его структуры может несколько отличаться от этой величины, поэтому иногда наблюдаются различия между расчетной толщиной покрытия и толщиной, измеренной с помощью металлографических шлифов или другими методами.

Скорость осаждения цинка в зависимости от катодной плотности тока при различных выходах по току определяют по табл. 2.

Различие в электролитах цинкования выражается также и в том, что различные типы электролитов требуют применения различных способов подготовки поверхности. Так, при покрытии в аммиакатных электролитах необходима более тщательная очистка деталей от жировых загрязнений, чем в щелочных цианистых растворах.

Таблица 2. **Скорость осаждения цинка (мкм/ч) в зависимости от выхода по току**

Плотность тока $D_К$, А/дм²	Выход по току, %						
	70	75	80	85	90	95	100
1	12,0	12,9	13,8	14,6	15,5	16,4	17,2
2	24,0	25,8	27,6	29,2	31,0	32,6	34,4
3	36,0	38,7	41,3	43,8	46,5	49,2	51,6
4	48,0	51,6	55,2	56,4	62,0	65,6	68,8
5	60,0	64,5	69,0	73,0	77,5	82,0	86,0
6	72,0	77,4	82,6	87,8	93,0	98,1	103,2
7	84,0	90,3	96,1	102,3	108,3	114,8	120,4
8	96,0	103,2	110,4	112,8	124,0	131,2	137,6
9	108,0	116,1	123,9	131,5	139,5	147,6	154,8
10	120,0	129,0	138,0	146,0	155,0	164,0	172,0

Аммиакатно-хлоридные электролиты более агрессивны по отношению к оборудованию и вызывают коррозию стальных ванн при попадании раствора на стенки ванн. Более существенное различие в применении электролитов цинкования было установлено за последние годы в части антикоррозионных свойств покрытий, полученных из различных ванн.

Так, при испытаниях непассивированных цинковых покрытий во влажной атмосфере наиболее стойкими оказались покрытия, полученные в стандартном цианистом электролите, менее стойкими были покрытия, полученные в малоцианистых и щелочных цинкатных электролитах, хуже всех вели себя покрытия из кислых электролитов. Коррозия цинка в виде белых точек продуктов разрушения появлялась раньше и в большем количестве, чем во всех предыдущих случаях.

Устойчивость пассивированных цинковых покрытий к действию сернистого газа (SO_2) также зависит от характера применяемого электролита: наибольшей устойчивостью обладают покрытия, полученные из цианистого электролита, а наименьшей — в случае использования кислого хлоридного электролита.

Такое различие в поведении покрытий объясняется их структурными особенностями. В то же время проведенными испытаниями не установлено четкого различия в защите стальных изделий от коррозии при использовании электролитов различного типа и с этой точки зрения не представляется возможным отдать явное предпочтение какому-то одному из применяемых электролитов.

3. ЦИНКОВАНИЕ В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В кислых цинковых электролитах (сульфатных, борфтористоводородных) цинк находится в виде простого гидратированного иона и разряд его на катоде происходит по схеме $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$.

Выход по току, как правило, близок к 100%. Анодный процесс протекает без затруднений, а в результате химического растворения цинковых анодов анодный выход по току больше 100%. Это приводит к тому, что в процессе работы кислых ванн цинкования наблюдается увеличение концентрации цинка в электролите.

В кислых электролитах цинкования катодная поляризация весьма незначительна, поэтому рассеивающая способность их очень низка и они могут быть рекомендованы для покрытия изделий простой формы: листов, панелей, проволоки, болтов, наружной поверхности труб и т. п. Наиболее простым и дешевым электролитом, получившим распространение в промышленности, является сульфатный электролит следующего состава (г/л)

Сульфат цинка $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	200—300
Сернокислый натрий $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	50—100
Алюминий сернокислый $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	30
Декстрин	8—10
Величина pH	3,5—4,5

Осаждение цинка ведут при температуре электролита 15—25° С и катодной плотности тока 1—2 А/дм². Перемешивание электролита позволяет увеличить катодную плотность тока до 6 А/дм². Выход по току составляет 95—98% причем величина его не меняется при изменении плотности тока в указанных выше пределах. Содержание сульфата цинка может изменяться в больших пределах. Так, при цинковании ленты или проволоки в установках конвейерного типа, где благодаря подогреву электролита и интенсивному перемешиванию плотность тока доводится до 60—80 А/дм², концентрация сульфата цинка увеличивается до 450—500 г/л.

В практике цинкования листовой стали и проволоки применяют хлористый электролит следующего состава (г/л) и режима работы:

Хлористый цинк $ZnCl_2$	135—150
Хлористый натрий $NaCl$	200—230
Хлористый аммоний NH_4Cl	20—25
Величина pH	3,0—4,0
Плотность тока $D_к$ (А/дм²) при 40—60° С . . .	50

Электролит характеризуется высокой электропроводностью и интенсивностью процесса, однако наличие хлоридов в электролите вызывает интенсивную коррозию оборудования, а остатки хлоридов в порах покрытия при плохой отмывке деталей после цинкования могут способствовать усилению коррозии покрытия.

Для получения блестящих покрытий разработаны блескообразующие добавки к электролитам, к числу их относятся дисульфонафталиновая кислота или ее соли (одна из первых блескообразующих добавок, примененная

в производстве), а также блескообразователи $У_2$ и ДЦУ. Дисульфонафталина вводится 2—3 г/л, а добавок $У_2$ и ДЦУ, представляющих собой продукты конденсации дициандиамида с формальдегидом — по 1—2 г/л каждого.

Для интенсификации процесса цинкования и улучшения рассеивающей способности кислых электролитов Днепропетровским университетом разработан борфтористоводородный электролит следующего состава (г/л):

Борфтористоводородный цинк $Zn(BF_4)_2$	250—300
Борфтористоводородный аммоний NH_4BF_4	25—30
Борная кислота H_3BO_3	10—30
Тиомочевина $CS(NH_2)_2$	2—4
Эмульгатор ОП-10	8—10
Величина pH	3,5—4,5
Плотность тока $D_к$ (А/дм²):	
при 15—25° С	3—5
» 35—40° С	8—10

Выход по току при малых плотностях тока составляет 99—100%, с повышением плотности тока выход по току падает до 85—90%. По этой причине цинковые покрытия на деталях средней сложности, полученные из фторборатных электролитов, значительно равномернее, чем полученные из кислых. электролитов.

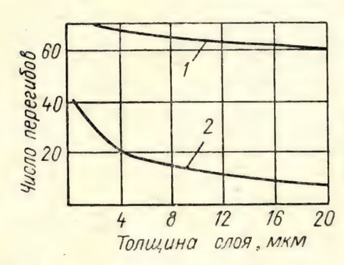


Рис. 3. Охрупчивание пружинистой стали при покрытии в различных электролитах:

1 — в сернокислом; *2* — в цианистом

Особенностью кислых электролитов, в частности фторборатных, является очень малая степень наводороживания стальных деталей, подвергаемых цинкованию. Экспериментально установлено, что количество поглощенного металлом водорода при электроосаждении из фторборатного электролита в шесть—восемь раз меньше, чем из цианистого. Наводороживание стали при цинковании приводит к увеличению ее хрупкости, зависящей в значительной степени от состава электролита.

На рис. 3 приведены данные о числе перегибов плоских оцинкованных образцов из пружинной стали, цинкованных в различных электролитах.

Поглощение водорода при цинковании особенно опасно при покрытии тонкостенных термически обработанных

деталей (пружины, пружинные шайбы), поэтому детали такого типа следует цинковать в электролитах, в которых осаждение цинка происходит с высоким выходом по току, т. е. в кислых электролитах или в аммиакатных.

Назначение компонентов. Соли цинка ($ZnSO_4$, $Zn(BF_4)_2$, $ZnCl_2$ и т. п.) являются основными компонентами электролита, образующими в результате электролитической диссоциации ионы цинка, разряжающиеся на катоде.

Для повышения электропроводности электролитов, а также для некоторого снижения степени диссоциации цинковых солей, что положительно влияет на увеличение катодной поляризации, вводятся соединения, содержащие одноименный анион, например Na_2SO_4 в сульфатных электролитах и NH_4BF_4 — во фторборатных.

Для поддержания необходимой кислотности в электролите и особенно в катодной зоне вводятся буферные соединения — соли алюминия в сульфатном электролите и борная кислота во фторборатном. Добавки органических веществ (декстрии, тиомочевина и др.) способствуют получению более мелкозернистых по структуре покрытий, так как в их присутствии несколько возрастает катодная поляризация. Кроме того, многие органические добавки, являясь поверхностно-активными веществами, способствуют лучшему смачиванию поверхности и уменьшают этим возможность образования питтинга (точечной пористости) в покрытии.

Приготовление электролитов. Каждый из компонентов взвешивают в количестве, соответствующем составу электролита и объему ванны, растворяют в отдельных емкостях в горячей воде, после чего все растворы декантируют или фильтруют в рабочую ванну, которую затем доливают водой до рабочего уровня.

Для приготовления электролитов можно использовать горячую питьевую воду, однако лучше применять деионизованную воду или конденсат паровых котлов. Электролиты для блестящего цинкования готовятся аналогичным образом. Блескообразующие добавки вводят в приготовленный электролит в последнюю очередь. Перед введением блескообразователей рекомендуется электролит проработать током в течение нескольких часов, завешивая на катодную штангу железные листы. Цинкование листов производят при катодной плотности тока 0,5—0,8 А/дм^2.

Борфтористоводородный цинк обычно приготовляют на месте из окиси цинка и борфтористоводородной кислоты. Для этого в борфтористоводородную кислоту добавляют при перемешивании окись цинка. Расчет необходимого количества материалов ведут по реакции $ZnO + 2HBF_4 = Zn(BF_4)_2 + H_2O$.

Аналогичным образом приготовляют борфтористоводородный аммоний. При отсутствии борфтористоводородной кислоты в качестве исходного продукта для приготовления и корректирования электролитов ее можно получить, вводя небольшими порциями борную кислоту в плавиковую.

Образование борфтористоводородной кислоты происходит по реакции $H_3BO_3 + 4HF = HBF_4 + 3H_2O$.

В соответствии с реакцией для получения 180 г HBF_4 необходимо взять 300 г технической 40-процентной плавиковой кислоты. Борной кислоты по уравнению требуется 106 г, однако для проведения реакции до конца необходим избыток борной кислоты на 10—15% больше указанного расчетного количества.

Реакция образования борфтористоводородной кислоты происходит с выделением теплоты, поэтому следует соблюдать большую осторожность, вводя борную кислоту небольшими порциями, при этом необходимо пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками и другими средствами защиты от попадания капель плавиковой кислоты на кожу.

Свежеприготовленные сульфатные или фторборатные электролиты цинкования нуждаются в проработке их током на случайных катодах в виде листов из стали с максимальной поверхностью. Эта операция в зависимости от чистоты взятых исходных материалов может длиться от нескольких часов до нескольких дней. Целесообразно для предварительного испытания качества вводимых в электролит солей и добавочных компонентов производить так называемую технологическую пробу, которая заключается в том, что в небольшую ванну (5—10 л) с хорошо проработанным электролитом вводят подготовленные для приготовления или корректирования материалы и оценивают изменение качества покрытия. Если покрытия получаются очень темными, то следует воздержаться от использования испытуемого материала.

Корректирование электролитов. Этот процесс производят периодически по данным химического анализа, добавляя отдельные компоненты до рецептурного количества, а также при появлении характерных неполадок в работе (табл. 3).

Для устранения отмеченных в табл. 3 неполадок применяются следующие способы.

1. Примеси электроположительных металлов удаляют из электролита, оставляя в нем цинковые аноды без тока.

Таблица 3. **Основные неполадки при цинковании в кислых электролитах**

Характеристика неполадок	Причина
Образование крупнокристаллических покрытий и наростов на острых кромках и углах деталей	Защелачивание электролита; повышенная катодная плотность тока; пониженное содержание цинковых солей
Шероховатость покрытия	Накопление в электролите механических примесей
Образование пятнистых покрытий	Накопление в электролите солей железа
Темный оттенок покрытия при всех плотностях тока	Наличие нежелательных примесей в органических добавках, применяемых в электролите
Образование «пузырей» в покрытии, отслаивание покрытия	Чрезмерное наводороживание металла при подготовке под покрытие; повышенная кислотность электролита
Образование хлопьевидных сгустков в электролите	Длительное пребывание электролита без тока; защелачивание электролита
Образование темных полосчатых покрытий, сопровождаемое питтингом	Наличие в электролите ионов Cu^{2+}, Sn^{2+}, As^{3+}; попадание в электролит примесей органических веществ (клей, растворители); попадание в электролит HNO_3 или ее солей

Электроположительные металлы выделяются на цинке в результате контактного осаждения по схеме $Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$. Цинковые аноды с осажденными на их поверхности металлами извлекаются из ванны и очищаются щетками.

2. Органические примеси удаляют фильтрованием через активированный уголь, который адсорбирует всевозможные загрязнения органического происхождения.

3. Механические примеси в виде анодного шлама и других нерастворяющихся в воде частиц удаляют фильтрованием электролита через суконные фильтры или фильтры из синтетических тканей.

4. Железо удаляют путем окисления Fe^{2+} в Fe^{3+}, вводя в нагретый до 70—80° C электролит — перекись водорода (0,5 мл H_2O_2 на 1 л электролита) и осаждая железо в виде гидрата окиси действием NaOH или Na_2CO_3.

4. ЦИНКОВАНИЕ В ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В цианистых электролитах цинк находится в виде комплексного аниона $Zn(CN)_4^{2-}$ и $Zn(OH)_4^{4-}$. Осаждение цинка происходит по схеме $Zn(CN)_4^{2-} + 2e \rightarrow Zn + 4CN^-$.

Помимо разряда цинка на катоде происходит разряд водородных ионов, вследствие чего выход по току в цианистых электролитах значительно ниже, чем в кислых, и колеблется в пределах 50—80%.

Катодная поляризация в цианистых электролитах весьма значительна, что является одной из причин, обусловливающих высокую рассеивающую способность этих электролитов. Цианистые электролиты благодаря высокой рассеивающей способности, мелкозернистой структуре покрытий и стабильности в работе широко используются в промышленности для цинкования деталей сложной формы.

Как указывалось, для цианистых электролитов характерно значительное уменьшение выхода по току с ростом плотности тока, при катодной плотности тока до 5-6 А/дм² выход по току падает до 50%. Это необходимо учитывать при определении времени выдержки в ванне (см. табл. 2). Следует учитывать также, что увеличение плотности тока более 5 А/дм² эффекта интенсификации не дает, так как фактическая скорость осаждения покрытия не возрастает из-за низкого выхода по току.

Некоторое улучшение структуры покрытия имеет место при следующем режиме реверсирования тока:

Длительность катодного периода, с 10
» анодного периода, с 1

Составы наиболее употребляемых электролитов приведены в табл. 4.

Таблица 4. **Состав цианистых электролитов и режим цинкования**

Компонент (г/л) и режим цинкования	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Окись цинка ZnO	20—45	8—10	40—45
Цианистый натрий NaCN	50—120	18—20	80—90
Каустическая сода NaOH	50—100	60—80	75—95
Сернистый натрий Na_2S	0,5—5,0	—	0,1—0,3
Глицерин $C_3H_8O_3$	3—5	—	—
Блескообразующая добавка БЦУ, мл/л	—	—	6—8
Температура электролита, °С	15—20	15—25	20—30
Плотность тока $D_к$, А/дм²:			
без перемешивания	1,0—3,0	0,5—2,5	1—4
при перемешивании	8,0	—	—
Выход по току, %	60—85	70—85	60—80

Низкий выход по току в цианистых электролитах влечет за собой значительное выделение водорода и проникновение его в кристаллическую решетку углеродистых сталей, из которых изготовлены детали.

Для удаления поглощенного водорода в технологических процессах цинкования предусматривают прогрев деталей при температуре до 200° С в течение не менее двух часов, однако полностью удалить водород не удается, поэтому сохраняется повышенная хрупкость деталей.

В последних работах В. Н. Кудрявцева и др. [6] показано, что введение титана в виде метатитаната калия в электролит цианистого цинкования способствует полному удалению водорода из цинкованных стальных деталей в процессе термической обработки при 200° С. Совершенствование цианистых электролитов в этом направлении представляет большой интерес для практики цинкования, так как позволяет использовать один тип электролита как для покрытия обычных штампованных

деталей, так и деталей из высокопрочных сталей. Существенной особенностью данного электролита является применение калиевых соединений вместо натриевых, что увеличивает допустимую плотность тока (до 4 А/дм² без перемешивания) и на 10—15% повышает катодный выход по току. В состав цинкового покрытия включается титан в количества 0,3—0,9%. Авторами рекомендован электролит следующего состава (г/л):

Цинк (в расчете на металл)	15—25
Калий цианистый KCN	50—65
Едкий калий KOH	125—145
Глицерин $C_3H_5(OH)_3$	3—5
Сернистый калий K_2S	3—7
Титан (в виде метатитаната)	0,3—1,0

Назначение компонентов электролитов. Помимо цианистых соединений цинка типа $Na_2[Zn(CN)_4]$, $Na[Zn(CN)_3]$, образующихся при взаимодействии окиси цинка с цианистым натрием, в электролите содержится свободный цианид натрия и едкий натр. Избыточное количество цианидов необходимо для повышения катодной поляризации и увеличения рассеивающей способности, однако повышение свободного цианида приводит к значительному снижению выхода по току. Для оптимизации процесса цинкования необходимо, чтобы концентрация едкого натра примерно в два раза превосходила содержание цианистого натрия.

Едкий натр вводится в электролит для расширения интервала рабочей плотности тока, повышения электропроводности электролита, а также для того, чтобы воспрепятствовать образованию синильной кислоты при поглощении электролитом углекислого газа.

Глицерин вводится в электролит для улучшения структуры покрытия и получения полублестящих осадков цинка. Назначение сульфида натрия — осаждать в виде нерастворимых сульфидов катионы тяжелых металлов, случайно попадающих в электролит. В электролите № 3 содержится блескообразующая добавка БЦУ, разработанная Институтом химии и химической технологии ЛитАН, которая обеспечивает получение блестящих цинковых покрытий. Значительно увеличивается блеск покрытия, если в электролит вводить 0,5—5,0 г/л фурфурола.

Электролит № 2 относится к категории малоцианистых электролитов, которые, обеспечивая получение высоко-

качественных покрытий, в то же время менее токсичны и дешевле.

Приготовление электролитов. Все компоненты в количествах, соответствующих средним рецептурным данным, растворить в следующем порядке.

Растворить отдельно в минимальном количестве воды цианистый натрий и едкий натр. Цианистые соли можно применять как плавленые, так и порошкообразные. Окись цинка развести в небольшом количестве воды до пастообразного состояния и постепенно при тщательном перемешивании добавить ее в раствор цианистого натрия. После растворения основной массы окиси добавить раствор едкого натра, все тщательно перемешать. Полученный раствор после отстаивания декантировать в рабочую ванну, добавить в него водный раствор сернистого натрия и глицерина и долить водой до заданного объема. Блескообразующая добавка вводится в электролит после его проработки током до получения светлых осадков цинка.

Электролит корректировать не реже двух раз в месяц по данным химического анализа на содержание окиси цинка, цианистого натрия и едкого натра. Глицерин и сернистый натрий добавляют исходя из внешнего вида покрытия; обычно при двухсменной работе ванны через 2—3 дня добавляют Na_2S из расчета 0,1—0,3 г/л. В процессе работы из-за попадания в электролит вредных примесей, а также изменения состава электролита наблюдаются неполадки, перечень которых приведен в табл. 5.

Для устранения некоторых из перечисленных в табл. 5 неполадок принимают следующие меры.

1. Удаление солей тяжелых металлов осуществляют одним из следующих способов: а) отфильтровывают электролит и прорабатывают током при $D_к = 0{,}1 \div 0{,}2$ А/дм²; б) вводят в электролит 3—4 г/л Na_2S; в) обрабатывают электролит цинковой пылью из расчета 2—5 г/л цинковой пыли.

2. Удаление органических примесей производят введением 1—2 г/л активированного угля при перемешивании и последующей фильтрацией (по истечении 2—3 ч). После фильтрации рекомендуется электролит проработать током.

3. Удаление пассивной пленки с цинковых анодов производят зачисткой их поверхности стальной щеткой. Для предупреждения дальнейшей пассивации анодов

Таблица 5. **Основные неполадки при цинковании в цианистых электролитах**

Характеристика неполадок	Причина
Темный цвет покрытия; покрытие плохо осветляется в HNO_3	Наличие в электролите солей тяжелых металлов $Cu > 1{,}0$ г/л, $Sn > 0{,}05$ г/л
Малая скорость осаждения цинка; интенсивное газовыделение на катоде	Избыток цианидов в электролите
Образование белой пленки на анодах; повышенное напряжение на ванне; снижение концентрации цинка в электролите	Недостаток цианидов или пассивирование анодов вследствие значительного уменьшения их поверхности
Плохо покрываются цинком углубленные участки деталей	Мала концентрация цианидов; нагрев электролита
Полосчатость покрытия и неоднородный оттенок; хрупкость покрытия	Загрязнение электролита органическими веществами
Кристаллизация солей на стенках ванны	Накопление карбонатов свыше 100 г/л
Отслаивание покрытия	Некачественная подготовка деталей перед покрытием; наличие дефектов в металле в виде закатных пленок окалины и т. п.
Шероховатость покрытия	Наличие взвешенных в электролите частиц шлама, пыли и т. п.; чрезмерно высокая плотность тока

следует увеличить анодную поверхность и повысить содержание цианидов, если они ниже нормы.

4. Удаление карбонитов осуществляют введением в электролит гидратов окиси бария или окиси кальция из расчета 1,5 г на 1 г карбонатов с последующей фильтрацией электролита.

5. Взвешенные частицы удаляют фильтрованием электролита. На аноды необходимо надеть чехлы из щелочестойких синтетических тканей. Рекомендуется применять аноды с содержанием 0,5% алюминия.

5. ЦИНКОВАНИЕ В АММИАКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Проблема равноценной замены токсичных цианистых электролитов имеет чрезвычайно важное значение для улучшения условий труда рабочих, снижения расходов на сложную технику обезвреживания сточных вод, содержащих цианиды, и других санитарно-технических мероприятий. Наиболее эффективными заменителями цианистых электролитов явились аммиакатные электролиты, впервые разработанные С. Я. Поповым; некоторые из них получили весьма широкое распространение в промышленности. В аммиакатных электролитах цинк находится в виде комплексных катионов типа $[Zn(NH_3)_n(H_2O)_m]^{2+}$.

Аммиакатные соединения цинка образуются при взаимодействии окиси цинка с аммонийными солями по реакции $ZnO + 2NH_4Cl = Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2O$.

При низких значениях pH среды (до 5,0) образуются простые акваионы цинка и комплексный аммиачный катион в растворе практически отсутствует. При $pH > 5$ в растворе образуются комплексные катионы $Zn(NH_3)^{2+}$, $Zn(NH_3)_2^{2+}$, $Zn(NH_3)_3^{2+}$. При $pH = 8$ образуются катионы $Zn(NH_3)_4^{2+}$.

Константа нестойкости аммиачного комплекса равна $2 \cdot 10^{-10}$, поэтому процесс осаждения цинка протекает с большей катодной поляризацией, возрастающей по мере увеличения pH электролита. Хорошая рассеивающая способность электролита обусловливается также его высокой электропроводностью. Это свойство электролита имеет существенное значение при покрытии мелких деталей в колоколах и барабанах, так как создается воз-

можность покрывать детали при высоких плотностях тока, используя источники тока с напряжением 6 В.

Необходимо иметь в виду, что в аммиакатных электролитах содержится в больших количествах анион Cl^-, поэтому в технологических процессах следует предусмотреть очень хорошую промывку деталей, так как остатки неотмытого иона Cl^- могут вызвать коррозию цинкового покрытия в условиях влажного воздуха.

На основе опыта ряда промышленных предприятий в табл. 6 рекомендуются следующие составы электролитов.

Таблица 6. **Состав аммиакатных электролитов цинкования**

Компонент (г/л) и режим работы	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Окись цинка ZnO	10—20	40—60	35—40
Хлористый аммоний NH_4Cl	200—300	240—260	200—220
Борная кислота H_3BO_3	25—30	—	—
Уротропин $C_6H_{12}N_4$	—	40—60	20—25
Аммиак водный NH_4OH	—	100—120	—
Уксуснокислый аммоний $NH_4C_2H_3O_2$	—	—	80—100
Клей мездровый	1—2	2—4	—
Препарат ОС-20	—	—	4—5
Диспергатор НФ	—	—	6—8 мл/л
Величина pH	5,9—6,5	8,0—8,4	7,8—8,2
Температура, °C	15—25	15—25	15—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²	0,5—1,0	1,0—2,0	2,0—3,0

С целью повышения декоративных качеств цинкового покрытия в аммиакатные электролиты вводят различные блескообразующие добавки, которые обусловливают получение блестящих покрытий. Основное преимущество блестящих цинковых покрытий заключается в том, что они невосприимчивы к образованию пятен от рук рабочих при сборке аппаратуры. Применение блестящих цинковых покрытий не только повышает культуру сборки изделий, но и повышает коррозионную устойчивость покрытий, так как всевозможные загрязнения на оцинкованной поверхности служат источником более интенсивной коррозии в этих местах.

Наиболее простой однокомпонентной блескообразующей добавкой является рекомендация [10] по применению бензальдегида, которая не только повышает декоративные качества покрытия, но и улучшает рассеивающую способность электролита. Ниже приведен состав электролита (г/л) и режим эксплуатации:

Цинк сернокислый $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	100—120
Хлористый аммоний NH_4Cl	200
Поверхностно-активное вещество ОС-20	4
Температура электролита, °С	18—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²	$\leqslant 4$

Бензальдегид вводится в виде спиртового раствора. По мере работы ванны концентрация бензальдегида снижается вследствие вторичных процессов на электродах, поэтому через каждые 15—20 А·ч. на 1 л электролита следует добавлять 0,2 г/л бензальдегида.

Для получения блестящих покрытий цинка Институтом химии и химической технологии ЛитАН разработан электролит следующего состава (г/л) и режима эксплуатации:

Цинк хлористый $ZnCl_2$	40—120
Хлористый аммоний NH_4Cl	120—230
Блескообразующие добавки:	
Ликонда ZnSRA, мл/л	50
Ликонда ZnSRB, мл/л	5
Величина pH	4,8—5,5
Плотность тока $D_к$, А/дм²	0,5—7
Температура электролита, °С	15—35

Блескообразующие добавки Ликонда поставляются в готовом виде предприятием Литбытхим.

На ряде предприятий для покрытия мелких деталей в барабанах и колоколах применяют аммиакатный электролит следующего состава (г/л) и режима эксплуатации:

Цинк сернокислый $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	80—100
Хлористый аммоний NH_4Cl	200—250
Уксуснокислый аммоний $NH_4C_2 \cdot H_3O_2$	25—30
Диспергатор Нф	17—35
Величина pH	3,5—4,5
Плотность тока $D_к$, А/дм²	3—5
Температура, °С	18—25

Использование этого электролита в стационарных ваннах вызывает существенное затруднение из-за очень интенсивного растворения анодов и нарушения состава электролита.

Применение нерастворимых анодов приводит к окислению на них диспергатора и к его разложению.

Назначение компонентов электролита. Электролит № 1. Наиболее дешевый и простой по составу, отличается от других меньшей рассеивающей способностью и не допускает возможности применять повышенные плотности тока. Выход по току — 95—98%. Рекомендуется для покрытия несложных по форме деталей и для покрытия мелких деталей в колокольных и барабанных ваннах. Борная кислота вводится в качестве буферного соединения, обеспечивая постоянство pH в катодной зоне. Допускается замена борной кислоты 25—30 г/л уксуснокислым натрием. Для улучшения структуры покрытия и получения светлых осадков цинка в электролит вводится мездровый клей.

Электролит № 2 обладает наибольшей рассеивающей способностью по сравнению с остальными аммиакатными. Его рассеивающая способность равноценна рассеивающей способности малоцианистых электролитов. Наличие в электролите уротропина приводит к образованию сложного комплексного катиона $Zn[(C_6H_{12}N_4)_4(NH_3)_2^{2+}]$, который обусловливает значительную катодную поляризацию. Для поддержания pH в указанных пределах необходимо ввести NH_4OH, в присутствии которого подавляется диссоциация цинковой соли, что, в свою очередь, увеличивает катодную поляризацию. Электролит обеспечивает получение весьма равномерных светлых цинковых покрытий на деталях сложной формы (например, на деталях типа шасси) при достаточно большой скорости осаждения, так как выход по току близок к 100% (96—98%).

Однако эксплуатация этого электролита сложнее, чем эксплуатация других аммиакатных электролитов. Так, малая кислотность электролита влечет за собой довольно интенсивное выделение свободного аммиака (NH_3), поэтому ванна требует частой корректировки аммиака, причем водный раствор аммиака (NH_4OH) в виде 25-процентного раствора малоэффективен, так как ванна разбавляется водой и возникает необходимость пропускать через электролит газообразный аммиак из баллона.

Другим недостатком электролита является склонность анодов к пассивации вследствие образования на них пленок солей цинка, которые необходимо периодически удалять путем чистки стальной щеткой. Для предотвра-

щения этого явления рекомендуется иметь анодную поверхность, в два-три раза превышающую катодную.

Электролит № 3 разработан Новочеркасским политехническим институтом и является более совершенным вариантом электролита № 2. Введение в электролит двух дополнительных компонентов — уксуснокислого аммония и диспегатора НФ — резко изменило характер анодного процесса и полностью исключило пассивирование цинкового анода при работе ванны. Кроме того, введение в электролит этих компонентов способствует получению мелкозернистых полублестящих покрытий, а незначительное снижение pH электролита обеспечивает бóльшую стабильность по содержанию NH_4^+. Выход по току в электролите № 3 составляет 94—98%. Вследствие довольно узкого рабочего интервала величины pH, ее необходимо ежедневно проверять и корректировать добавлением уксусной кислоты или гидрата окиси аммония.

Приготовление электролитов. При приготовлении электролита № 1 необходимо растворить отдельно в горячей воде хлористый аммоний и борную кислоту, окись цинка ввести в раствор хлористого аммония в виде кашицы при тщательном перемешивании, затем добавить борную кислоту и отфильтровать раствор в рабочую ванну. Клей замочить в холодной воде на 24 ч, затем нагреть до 60—80° С и полученную равномерно размешанную коллоидную массу вылить в отфильтрованный раствор; долить ванну водой до заданного объема.

Для приготовления электролитов № 2 и 3 нужно растворить отдельно хлористый аммоний в горячей воде и уротропин — в холодной; растворы соединить, подогреть до 70—80° С, добавить 25-процентный аммиак из расчета 100 мл/л и при интенсивном перемешивании всыпать окись цинка. Прочие компоненты вводятся в электролит в последнюю очередь. Приготовленные электролиты необходимо проработать при плотности тока 0,5—1,5 А/дм^2 до получения качественных осадков цинка, пропуская электрический ток 2—3 А·ч/л. Электролиты нужно корректировать не реже двух раз в месяц по данным химического анализа на содержание окиси цинка, хлористого аммония, уротропина. Неполадки, встречающиеся в работе при цинковании в аммиакатных электролитах, представлены в табл. 7.

Таблица 7. **Основные неполадки при цинковании в аммиакатных электролитах**

Характеристика неполадок	Причина
Покрытие темно-серое, иногда губчатое. Раствор прозрачный	Наличие в электролите примесей: меди >0,2 г/л, железа >3 г/л. Низкое содержание клея или добавок ОС-20
На краях деталей образуется «подгар» и губчатый осадок	Завышена плотность тока; слишком низкая температура электролита
Осадки цинка шероховатые, на внутренних поверхностях покрытие отсутствует	Недостаток в электролите аммонийных солей
Светлый, но шероховатый осадок цинка в виде крупчатых наносов	Наличие в электролите анодного шлама или других взвешенных частиц
Образование осадка белого цвета на стенках ванны и анодах	Кристаллизация избыточных солей цинка вследствие понижения температуры электролита
Крупнокристаллическая структура покрытия, ухудшение рассеивающей способности	Недостаток клея в электролите
Сильное газовыделение на катоде, снижение верхнего предела катодной плотности тока, поверхность электролита покрывается коркой солей	Величина pH < 7,8 (для аммиакатно-уротропинового электролита)
Выпадение на дно ванны осадка солей цинка	Снижение pH электролита
Образование точечных дефектов — питтинга	Недостаток в электролите смачивающих добавок

Продолжение табл. 7

Характеристика неполадок	Причина
Ухудшение качества покрытий с образованием более темных осадков	Нагрев электролита выше —50° С
Пенообразование в ванне с погружными барабанами	Большая загрузка деталей, близкое расположение катодов к анодам

В отличие от цианистых электролитов аммиакатные электролиты менее чувствительны к попаданию в них органических примесей, а так как они слабощелочные или почти нейтральные, то не разрушают изоляционные материалы, наносимые на подвески, футеровочные материалы и т. п.

Источником попадания солей тяжелых металлов (меди, железа, свинца) обычно является окись цинка, отдельные партии которой бывают значительно загрязнены. Удаление попавших в электролит катионов Cu^{2+}, Fe^{2+} и др. достигается проработкой электролита током при $D_к = 0{,}2 \div 0{,}3$ А/дм² до получения светлых осадков или введением в электролит цинковой пыли с последующей фильтрацией электролита.

6. ЦИНКОВАНИЕ В ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Цинкатные электролиты, как и аммиакатные, применяют для замены цианистых электролитов. За последние годы разработки, направленные на улучшение эксплуатационных характеристик нецианистых электролитов, закончились внедрением в производство эффективных технологических процессов.

В цинкатных электролитах цинк находится в виде комплексного аниона ZnO_2^{2-}, образующегося при растворении гидрата окиси цинка в избытке едкого натра, $Zn(OH)_2 + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + 2H_2O$.

Цинкатные электролиты, разработанные Н. Т. Кудрявцевым, получили промышленное применение в виде

двухкомпонентных электролитов с различным соотношением цинка и едкого натра (или едкого кали).

Хорошая рассеивающая способность цинкатных электролитов обусловливается не только катодной поляризацией при выделении цинка, сколько высокой электропроводностью растворов и значительным падением выхода по току с ростом плотности тока. Последнее обстоятельство особенно характерно для электролитов, содержащих добавки поверхностно-активных веществ, которые в результате адсорбции их на поверхности катода влияют на изменение перенапряжения водорода, что приводит к увеличению количества выделяющегося на катоде водорода и соответственно уменьшению количества осаждаемого металла. Ниже приведен один из вариантов электролита (г/л):

Цинк (в пересчете на металл)	40—50
Едкий натр	200—220

Для получения светлых осадков цинка без дендритных наростов в электролит добавляется 0,15—0,25 г/л олова в виде станната калия. Осаждение цинка осуществляется при 60—70° С и плотности тока $D_к = 1,5 \div 2,0$ А/дм^2.

Цинкатные электролиты работают в узком пределе плотности тока и их необходимо подогревать, что несколько затрудняет эксплуатацию электролитов в производственных условиях. В связи с этим за последние годы разработаны новые электролиты, прошедшие производственную проверку, что позволяет рекомендовать их к широкому применению.

Состав цинкатного электролита (г/л) и режимы работы, разработанные Институтом химии и химической технологии ЛитАН для получения блестящих покрытий, следующие:

Окись цинка ZnO	10—12
Едкий натр $NaOH$	90—100
Блескообразующая добавка БЦУ, мл/л	7
Тиомочевина $CS(NH_2)_2$	0,1
Полиэтиленполиамин, мл/л	1,0
Ванадат аммония NH_4VO_3	0,02
Желатина	0,1
Плотность тока $D_к$, А/дм^2	1—2,5
Температура электролита, °С	18—25
Выход по току, %	75—80

Электролит имеет довольно сложный состав, трудно поддающийся анализу, поэтому отработанный метод корректирования предусматривает добавление в электролит корректирующего раствора (л) состава:

Полиэтиленполиамин (10-процентный)	1
Тиомочевина (2-процентный)	1
Добавка БЦУ (50-процентный)	1
Ванадат аммония (1-процентный)	0,5

Корректировка производится ежедневно введением этого раствора из расчета 1 мл после прохождения 1 А·ч электричества. Основные компоненты — окись цинка и едкий натр — анализируются при интенсивной работе ванны ежедневно. При избытке в электролите цинка завешивают стальные аноды.

Несмотря на более сложные условия эксплуатации данного электролита, он получил весьма эффективное применение на ряде предприятий ЛитССР вследствие хорошей рассеивающей способности, стабильности в работе и хорошего качества покрытий.

Для получения матовых покрытий Новочеркасским политехническим институтом рекомендован электролит, обладающий рассеивающей способностью, равной рассеивающей способности цианистых электролитов. Его состав (г/л) и режим работы приведен ниже:

Окись цинка ZnO	5
Едкий натр NaOH	150
Полиэтиленполиамин	5
Плотность тока $D_к$, А/дм²	1,5
Температура электролита, °С	18—25
Выход по току, %	81—83

П р и г о т о в л е н и е   ц и н к а т н ы х   э л е к т р о л и т о в осуществляют следующим образом: едкий натр растворяют в $^1/_{10}$ объема ванны, в которой готовятся растворы, к нему осторожно при непрерывном перемешивании добавляют рассчитанное количество окиси цинка до полного ее растворения. Затем доливают воду до $^3/_4$ объема ванны, и полученный раствор цинката натрия с избытком NaOH фильтруют в рабочую ванну. Все добавочные компоненты растворяют отдельными порциями в небольшом количестве холодной воды и вводят в рабочую ванну. Ванадат аммония растворяют перед введением в рабочую ванну в отдельной порции раствора цинката натрия.

7. ЦИНКОВАНИЕ В ПРОЧИХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Для замены токсичных цианистых электролитов на промышленных предприятиях применяют электролиты на основе других комплексных соединений цинка. Из числа наиболее популярными являются пирофосфатные электролиты, в которых цинк находится в виде комплексного аниона типа $[Zn(P_2O_7)_2]^{6-}$.

Пирофосфатные электролиты совершенно безвредны, устойчивы в работе и характеризуются высокой рассеивающей способностью, приближающейся к рассеивающей способности некоторых цианистых ванн. Однако вследствие плохой растворимости пирофосфатов цинка концентрация последних в электролите невысока и осаждение цинка происходит при сравнительно низких плотностях тока, несмотря на подогрев электролитов. Кроме того, цинковые аноды склонны к пассивации вследствие образования на них труднорастворимой пленки.

Более стабильным по характеру анодного процесса является электролит состава (г/л) и режима работы:

Сернокислый цинк $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	54—60
Пирофосфат натрия $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	190—240
Двухзамещенный фосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$ . .	18—20
Декстрин	5
Температура электролита, °С	50—55
Плотность тока $D_к$, А/дм²	1—5
Плотность тока $D_а$, А/дм²	0,7—1,2
Величина pH	8,4—8,9

Чтобы устранить пассивацию анодов, можно в электролит вводить различные комплексообразователи цинка. Наибольший эффект достигается введением в электролит аммонийных солей.

Б. А. Пурин [10] рекомендует для промышленного применения пирофосфатно-аммониевый электролит следующего состава (г/л) и режима работы:

Сернокислый цинк $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	90—100
Пирофосфат калия $K_2P_2O_7 \cdot 10H_2O$	300—350
Хлористый аммоний NH_4Cl	50—60
Декстрин	1,3—3,0
Величина pH	7,5—8,5
Плотность тока при перемешивании $D_к$, А/дм² . .	5,5
Плотность тока $D_к$ (А/дм²) при $t = 18 \div 25°$ С . .	$\leqslant$0,8—1,2
Температура электролита, °С	45—50
Выход по току, %	85—95

В этом электролите использован пирофосфат калия, а не натрия, так как пирофосфат калия обладает лучшей растворимостью, что позволяет повысить концентрацию цинка в электролите.

Для приготовления электролита рассчитанное количество пирофосфата калия и сульфата цинка растворяют отдельно в подогретой до 70—80° С воде. При перемешивании в раствор пирофосфата калия вливают раствор сульфата цинка. Вначале образуется творожистый осадок пирофосфата цинка по реакции: $2ZnSO_4 + K_4P_2O_7 = Zn_2P_2O_7 + 2K_2SO_4$. Затем осадок пирофосфата цинка при интенсивном перемешивании растворяют в избытке пирофосфата калия с образованием комплексной соли: $Zn_2P_2O_7 + 3K_4P_2O_7 = 2K_6[Zn(P_2O_7)_2]$.

Полученному раствору дают остыть, а появляющийся при этом кристаллический осадок сульфата калия необходимо отфильтровать или отделить декантацией. После этого вводят раствор хлористого аммония и ванну доливают до рабочего уровня водой. В последнюю очередь вводят заранее приготовленный раствор декстрина. Ванну тщательно перемешивают и корректируют величину pH электролита.

Пирофосфатно-аммониевый электролит цинкования имеет рассеивающую способность, близкую к рассеивающей способности цианистого электролита, и позволяет применять повышенные плотности тока.

Некоторые неполадки, возникающие при работе ванны пирофосфатно-аммониевого электролита цинкования, и их причины представлены в табл. 8.

Таблица 8. **Основные неполадки пирофосфатно-аммониевого электролита цинкования**

Характеристика неполадок	Причина
Падение силы тока на ванне	Пассивация анодов
Значительное падение выхода по току, сопровождаемое выделением водорода	Изменился состав электролита

Характеристика неполадок	Причина
Подгар покрытия при плотности тока $D_к$ = 3,0 А/дм²	Пониженная температура электролита или слабое перемешивание
Выделение аммиака при работе ванны	Повышенное значение pH
Осаждение матовых и темноватых покрытий	Пониженная концентрация декстрина в электролите

Большой интерес представляют аммиакатно-сульфосалициловые электролиты, предложенные С. Я. Грилихесом. В этих электролитах цинк находится в устойчивом комплексе и осаждается на катоде при значительной поляризации, что обусловливает хорошую рассеивающую способность электролита.

Учитывая низкую стоимость технической сульфосалициловой кислоты и стабильную работу электролита, применение аммиакатно-сульфосалицилового электролита следует считать перспективным.

Состав электролита (г/л) и режим работы следующие:

Окись цинка ZnO	80
Сульфосалициловая кислота $HO_3S(HO)C_6H_3COOH$	165
Бифторид аммония NH_4HF_2	100
Бутиндиол	1
Желатина	1
Аммиак NH_4OH до pH	8—8,5
Плотность тока $D_к$, А/дм²	0,3—6,0

В последние годы разработан ряд электролитов на основе аминов. К ним относятся этилендиаминовый, моноэтаноламиновый и полиэтиленполиаминовый электролиты. В этих электролитах цинк находится в виде комплексного соединения с аминами. Как показали исследования этих электролитов и опыт их применения, электролиты обеспечивают очень хорошую рассеивающую способность и возможность получения мелкокристаллических цинковых покрытий. Однако следует иметь в виду, что аминосоединения относятся также к категории очень токсичных веществ и замена одного токсичного материала

(цианидов) другими снижает эффект применения этого электролита. Кроме того, отсутствие надежных методов обезвреживания аминов в сточных водах гальванических цехов является одним из главных препятствий промышленного внедрения их.

8. ПАССИВИРОВАНИЕ И ФОСФАТИРОВАНИЕ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Вследствие высокой химической активности цинка на его поверхности при воздействии кислорода воздуха, углекислого газа, сероводорода, а также паров различных органических веществ происходит интенсивная коррозия цинка с образованием продуктов коррозии белого цвета.

Для усиления защитных свойств цинкового покрытия применяется процесс пассивирования путем обработки цинкованных деталей в растворах хромовой кислоты или ее солей. Сущность процесса пассивирования заключается в том, что при контакте цинка с хромовокислым раствором происходит частичное растворение цинка с образованием хроматов цинка и восстановление шестивалентного хрома до трехвалентного.

Таким образом, в результате химических реакций на поверхности цинка образуются в виде пленки такие продукты, как хроматы цинка и хрома желтого и зеленого цветов, придающие пленке характерные цвета побежалости радужных оттенков. Хроматная пленка имеет толщину не более 0,5 мкм и пористую структуру.

Хроматные пленки не допускают нагрева их до температуры выше 60° С, так как при этом происходит дегидрация (потеря воды), что снижает защитные и механические свойства пленок.

Операции пассивирования (хроматирования) обычно предшествует операция осветления, которая выполняется при нижеприведенном режиме в одном из следующих растворов (г/л):

1) Азотная кислота HNO_3	10—30
2) Ангидрид хромовый CrO_3	100—150
Азотная кислота HNO_3	50—70
Серная » H_2SO_4	8—10
Температура растворов, °С	15—25
Время выдержки в первом растворе, с . . .	5—15
» » во втором растворе, с . . .	2—5

Составы наиболее распространенных растворов для пассивирования приведены в табл. 9.

Таблица 9. **Состав растворов для пассивирования цинковых покрытий**

Компонент (г/л) и режим работы	Раствор				
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Бихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$	100—150	—	15—25	25—35	225—275
Пассивирующая смесь Ликонда-1	—	70—80	—	—	—
Серная кислота H_2SO_4	8—10	1,2—1,3	—	—	8—10
Азотная кислота HNO_3	—	—	14—28	4—7	102—108
Сернокислый натрий $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	—	—	10—20	9—15	4—6
Температура, °C	15—25	15—25	15—25	15—25	15—25
Продолжительность обработки, с	5—20	20—40	15—60	30—60	10—30

Раствор № 1 обеспечивает получение коррозионностойких пленок радужного цвета при обработке деталей на подвесках. Бихромат натрия можно заменять на бихромат аммония.

Раствор № 2 (pH = 1,6 ÷ 1,8) предназначается для радужного пассивирования полублестящих и блестящих цинковых покрытий. Пассивная пленка характеризуется высокой коррозионной устойчивостью. Рекомендуется для обработки деталей в барабанах, переносимых автооператорами, так как время переноса деталей до промывной ванны не влияет на качество пленки.

Пассивирующая смесь Ликонда-1 приобретается в виде готового продукта. В ее состав входят: бихромат натрия (60,8%), борная кислота (13,9%), сернокислый натрий (3,9%), сернокислый магний (13,6%) и азотнокислый натрий (7,8%). Расход смеси Ликонда-1 — 1 кг на 65 м² обрабатываемой поверхности. Смена раствора — 1 раз в месяц.

При непрерывной работе pH раствора повышается и введением серной кислоты pH поддерживается в заданных

значениях (1,6—2,0), посветление пленки — первый признак увеличения pH.

Раствор № 3 предназначен для деталей, подвергаемых обезводороживанию после пассивации. Допускается замена бихромата натрия 15—25 г/л хромового ангидрида. При этом содержание азотной кислоты должно быть 2,8—7 г/л.

Раствор № 4 используется для одновременного пассивирования и осветления, поэтому операция осветления не производится. В этом растворе можно пассивировать детали, обрабатываемые как на подвесках, так и во вращающихся барабанах.

Раствор № 5 применяется для получения светлой пассивной пленки. Детали после обработки в растворе № 5 промываются проточной холодной водой и затем осветляются погружением на 1—2 мин в раствор тринатрийфосфата при 15—25° С.

Наиболее часто встречающиеся неполадки при пассивировании деталей заключаются в следующем: внесение мокрых деталей в раствор для пассивирования вызывает его разбавление. Разбавление происходит также вследствие уноса раствора деталями. В результате разбавления пленки получаются пятнистыми. Эффект разбавления раствора особо сказывается на таких участках деталей, как отверстия, внутренние полости, где задерживается вода из промывных ванн. Недостаточное покачивание при погружении деталей также обусловливает неравномерность оттенка пассивной пленки.

Требования, предъявляемые к качеству хроматной пленки. Цвет пассивной пленки может изменяться от светло-желтого до розового и фиолетового. Коричневый цвет пленки свидетельствует о ее низком качестве и недопустим на мелких деталях. В результате применения так называемой бесцветной пассивации весьма трудно распознать наличие пассивной пленки, так как поверхность блестящего цинка без пассивации имеет аналогичный вид. В этом случае наличие пассивной пленки определяется следующим образом. Каплю раствора, состоящего из уксуснокислого свинца концентрацией 50 г/л, наносят на поверхность покрытия и выдерживают в течение 5 с. Затем каплю снимают фильтровальной бумагой. Если на поверхности цинка хроматная пленка отсутствует, то образуется черное пятно контактно выделившегося

свинца. Хроматная пленка предотвращает реакцию контактного обмена.

Этим же способом можно оценивать качество хроматной пленки; на хроматированной поверхности хорошего качества образование темного пятна наступает через 60 с. Сцепление хроматных пленок проверяют обычно с помощью мягкой карандашной резинки. Доброкачественная пленка не должна стираться при трении резинки по поверхности хроматированных цинковых покрытий.

На крупногабаритных деталях допускают отдельные пятна на участках, затрудненных для промывки. Нарушение пассивной пленки при монтаже деталей в виде отдельных царапин считается допустимым, так как при попадании влаги на оголенные от пленки участки вследствие вымывания хромовых солей происходит вторичное пассивирование и защитные свойства в целом не ухудшаются.

Фосфатирование покрытий. Фосфатирование цинковых покрытий производят обычно в тех случаях, когда детали подвергаются лакокрасочным покрытиям для обеспечения особо жестких условий эксплуатации.

Сущность процесса фосфатирования заключается в том, что при взаимодействии цинка с кислыми солями фосфорной кислоты марганца и железа образуются нерастворимые фосфаты цинка и железа, образующие прочную пленку темно-серого цвета.

Фосфатирование производится погружением цинкованных деталей на 20—40 мин в один из следующих растворов (г/л):

1. Препарат Мажеф	30—40
Азотнокислый цинк $Zn(NO_3)_2$	30—60
Температура, °С	85—95
2. Окись цинка ZnO	20—35
Ортофосфорная кислота H_3PO_4	20—30
Азотистокислый натрий $NaNO_2$	1,5—2,0
Температура, °С	15—25

Следует иметь в виду, что в процессе фосфатирования в отличие от пассивирования происходит значительный съем металла (до 6—9 мкм), поэтому толщина покрытия должна быть увеличена с учетом растворения цинка на указанную величину.

II КАДМИРОВАНИЕ

9. СВОЙСТВА КАДМИЕВОГО ПОКРЫТИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Кадмиевые покрытия эластичны, легко поддаются развальцовке, штамповке, изгибам, свежеосажденные покрытия хорошо паяются с бескислотными флюсами, способность их к пайке после хранения значительно лучше, чем у цинковых покрытий.

Химические свойства кадмия аналогичны свойствам цинка, однако он более устойчив в кислых и нейтральных растворах; в щелочах устойчив. Кадмий относится к электроотрицательным металлам, стандартный потенциал которого —0,40 В.

В гальванической паре с железом вследствие малой разницы в потенциалах (стандартный потенциал железа — 0,44 В) кадмий может выполнять функции анода или катода в зависимости от условий эксплуатации. Так, в растворах, содержащих хлориды и сульфаты (морская вода), кадмий является анодом по отношению к железу и хорошо защищает его от коррозии: в условиях воздействия углекислоты кадмий становится катодом. Таким образом, защитные свойства кадмиевого покрытия существенно изменяются с изменением состава среды, в которой эксплуатируются изделия.

На поверхности кадмия в атмосферных условиях образуются светло-серые продукты коррозии в виде пленки из карбонатов кадмия ($CdCO_3$) толщиной 5—10 мкм, которая, как и в случае цинкового покрытия, несколько тормозит коррозионный процесс.

В атмосфере, насыщенной промышленными газами, образуются также сульфаты кадмия ($CdSO_4$), которые хорошо растворимы и легко смываются дождями, в результате чего защитные свойства кадмия в промышленной атмосфере значительно хуже, чем у цинка.

На кадмии в отличие от цинка не образуются объемистые продукты коррозии и декоративный вид кадмированных изделий лучше, чем у оцинкованных, поэтому сложилось мнение о повышенной коррозионной устойчивости кадмия. Проведенные в последние годы исследования на основе наружных испытаний в различных районах зем-

ного шара показали, что коррозионная устойчивость кадмиевых покрытий меньше цинковых. Так, в тропиках скорость коррозии кадмия — 0,9 мкм/год, цинка — 0,7 мкм/год, в субтропиках скорость коррозии кадмия — 1,2 мкм/год, цинка — 0,6 мкм/год и т. д.

Кадмий весьма быстро разрушается при контакте с изделиями, содержащими олифу, с различными смазочными и топливными материалами, содержащими сернистые соединения, а также с пластмассовыми деталями, выделяющими газообразные продукты. Кадмиевые покрытия имеют преимущество перед цинковыми в условиях морской атмосферы, характеризующейся морскими туманами и брызгами соленой воды, попадающими на изделия, поэтому кадмиевые покрытия в основном рекомендуются для защиты деталей корабельной аппаратуры и различных устройств судовых и портовых сооружений.

При выборе покрытия следует учитывать также высокую стоимость и дефицитность кадмия, а также большую токсичность продуктов коррозии кадмия и кадмиевой пыли. В зарубежной практике известны случаи тяжелого отравления людей солями кадмия, попавшими в организм.

В табл. 10 представлены рекомендации по выбору толщины кадмиевого покрытия.

Таблица 10. **Толщина кадмиевого покрытия**

Характеристика условий эксплуатации	Толщина, мкм	Обозначение по ГОСТ 9791—68
Температура воздуха —60 до +60° С. Относительная влажность 95 ± 3% при температуре 30° С. Периодическое нахождение в условиях морского тумана. Эксплуатация на открытом воздухе	12—15	Кд 12 хр
Относительная влажность 95 ± 3% при температуре 35° С в условиях морского тумана	24—30	Кд 24 хр
Для деталей, постоянно находящихся во влажной атмосфере, насыщенной морскими испарениями	30—36	Кд 30 хр

Защитные свойства кадмиевого покрытия значительно повышаются дополнительной обработкой в хроматных растворах (пассивирование) или фосфатированием.

Основные физические свойства кадмия:

Плотность, г/см³	8,64
Температура плавления, °C	321
Твердость электрического кадмия, кгс/мм²	35—50
Электрическое сопротивление, Ом·см	$10{,}98 \cdot 10^{-6}$

К кадмиевому покрытию предъявляются следующие требования. Цвет светло-серый или серебристо-белый. Хроматированное покрытие должно иметь цвет от золотисто-желтого до желтовато-зеленого с радужным оттенком. Коричневый цвет не допускается. Аналогично цинковым пассивированным покрытиям допускается отсутствие хроматной пленки в труднодоступных для обработки местах, а также в порах и раковинах литья, сварочных швах и малых отверстиях. Допускается также нарушение хроматной пленки в виде отдельных рисок и точек.

10. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ КАДМИРОВАНИЯ

Электролитическое осаждение кадмия может осуществляться из растворов, содержащих различные соединения кадмия как в виде простых солей кадмия, так и в виде комплексных соединений. Аналогично цинкованию выделению кадмия на катоде способствует большое перенапряжение водорода, что позволяет осаждать кадмий из водных растворов с достаточно высоким выходом по току.

Для электролитического кадмирования наиболее широкое применение получили цианистые электролиты вследствие высокой рассеивающей способности, хорошего качества покрытий и стабильности в эксплуатации.

На многих промышленных предприятиях используют нецианистые электролиты кадмирования, к которым относятся кислые сульфатные, борфтористоводородные, фенолсульфоновые и аммиакатные электролиты. Возможно также осаждение кадмия из сульфаматных и этилендиаминовых электролитов. Характер катодной поляризации в электролитах кадмирования, так же как и при цинковании, во многом определяет структуру покрытий и равномерность их распределения на поверхности катода.

Электрохимические свойства некоторых электролитов кадмирования представлены на рис. 4 и 5. Кривые катодной поляризации, а также кривые зависимости выхода по току от плотности тока иллюстрируют преимущества

цианистых и отчасти аммиакатных электролитов с точки зрения получения мелкозернистых осадков кадмия с высокой рассеивающей способностью.

Во всех электролитах кадмий находится в двухвалентной форме и его электрохимический эквивалент равен

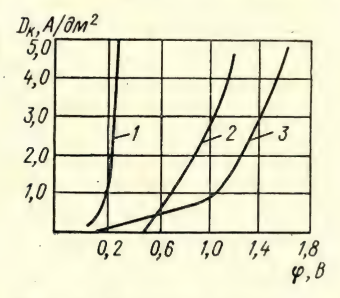


Рис. 4. Катодная поляризация в электролитах кадмирования:

1 — сернокислый; 2 — аммиакатный; 3 — цианистый

Рис. 5. Зависимость выхода по току от плотности тока в электролитах кадмирования:

1 — сернокислый; 2 — цианистый

2,2 г/А·ч. Скорость осаждения кадмия в зависимости от применяемой катодной плотности тока и при различных выходах по току представлена в табл. 11.

Таблица 11. **Скорость осаждения кадмия (мкм/ч) в зависимости от выхода по току**

Плотность тока $D_К$, А/дм²	Выход по току, %					
	75	80	85	90	95	100
0,5	9,1	9,7	10,3	10,9	11,5	12,1
1,0	18,2	19,4	20,6	21,8	23,1	24,2
2,0	36,4	38,8	41,2	43,6	46,2	48,4
3,0	54,6	58,3	61,8	65,4	69,3	72,6
4,0	72,8	77,6	82,5	87,2	92,4	98,8
5,0	91,0	97,0	103	109	115	121
6,0	109,2	116,6	124,0	130,8	138,6	145,2
7,0	127,4	136,0	144,6	152,6	161,7	169,4
8,0	145,6	155,2	165,0	174,4	184,8	197,6
10,0	182,0	194,0	206,0	218,0	231,0	242,0

11. КАДМИРОВАНИЕ В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В кислых электролитах кадмирования кадмий находится в виде простого катиона Cd^{2+}, образующегося при диссоциации его солей. Кислые электролиты обладают низкой рассеивающей способностью, и их применение ограничивается деталями несложной формы. Для увеличения рассеивающей способности и улучшения структуры покрытия в состав электролитов вводят поверхностно-активные вещества.

В табл. 12 представлены наиболее распространенные кислые (сульфатные) электролиты кадмирования.

Таблица 12. **Состав сульфатных электролитов и режим кадмирования**

Компонент (г/л) и режим работы	Электролит		
	№ 1	№ 2	№ 3
Сернокислый кадмий $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	60—65	40—60	32—64
Сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$	30—35	240—260	—
Сернокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	25—30	—	50—100
Серная кислота H_2SO_4	—	—	—
Диспергатор НФ-А мл/л *	—	50—100	—
Уротропин	—	15—20	—
Вспомогательные вещества ОП-10, или ОС-20	—	0,7—1,2	—
Закрепитель ДЦУ	—	—	10
Желатина или клей мездровый	0,5—0,7	—	—
Величина pH	3,5—5,5	4,0—6,0	—
Температура, °C	15—25	15—25	18—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²	0,5—1,0	0,8—1,2	4—5
Выход по току	90	100	90—95

* Диспергатор НФ-А представляет собой конденсат β-сульфокислоты нафталина с формальдегидом.

Электролит № 1 является одним из наиболее известных кислых электролитов, который применяется главным образом для покрытия мелких деталей в колокольных ваннах и барабанах, так как он обладает хорошей электропроводностью и легко приготовляется. Покрытия на деталях, обрабатываемых на подвесках, крупнозернисты. Введение в электролит клея, желатины или

других поверхностно-активных веществ улучшает структуру покрытия и рассеивающую способность.

Электролит № 2 в отличие от всех других кислых электролитов характеризуется высокой рассеивающей способностью, приближающейся к рассеивающей способности цианистых электролитов. В этом электролите возможно покрывать такие сложные по форме детали, как шасси и другие детали аналогичного профиля. Кадмиевое покрытие получается полублестящим. Наличие в электролите аммонийных солей и уротропина обусловливает образование комплексного катиона аммиакатного типа, что наряду с присутствием диспергатора НФ способствует значительному увеличению катодной поляризации. Высокий выход по току (100%) позволяет особо эффективно использовать этот электролит для покрытия пружинящих деталей, избегая их наводороживания, характерного для цианистых электролитов.

Электролит № 3 является электролитом блестящего кадмирования. Роль блескообразующего компонента выполняет закрепитель ДЦУ, используемый в текстильной промышленности. Закрепитель ДЦУ представляет собой уксуснокислую соль продукта конденсации дициадиамида с формальдегидом в виде сиропообразной жидкости желтовато-коричневого цвета. Осаждение кадмия в электролите следует производить с реверсированием тока при соотношении катодного периода к анодному 10 : 1. Вследствие большого содержания серной кислоты аноды растворяются очень интенсивно и для поддержания необходимого количества кадмия в электролите необходимо поддерживать отношение анодной поверхности к катодной, равное 1 : 2 или 1 : 3.

Весьма перспективным является сульфатный электролит, предложенный В. Л. Киселевой и А. М. Муравьевой, следующего состава (г/л) и режима работы:

Сернокислый кадмий $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	50—75
Синтанол ДС-10	4—6
Серная кислота до pH	0,5—1,5
Температура электролита, °С	15—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²:	
без перемешивания	1,0—2,5
с перемешиванием	$\leqslant$4—8
Выход по току $D_к$, %	95—99

Добавка синтанола ДС-10 оказывает тормозящее действие на катодный процесс, вследствие чего катодная

поляризация в нем больше, чем в других сульфатных электролитах. На анодный процесс добавка синтанола влияния не оказывает, и процесс растворения анодов, как и в других сульфатных электролитах, происходит с выходом по току 100—102%.

Данный электролит по сравнению с другими сульфатными электролитами обладает лучшей рассеивающей способностью, что обусловлено его высокой электропроводностью и повышенной катодной поляризацией. Методика приготовления электролита практически не отличается от приготовления других сульфатных электролитов. Синтанол ДС-10 вводится в ванну в виде 10-процентного водного раствора.

Корректирование электролита по кадмию и серной кислоте производится по данным химического анализа. Необходимость добавления синтанола определяется по ухудшению внешнего вида покрытия. В этом случае перед добавкой синтанола необходимо очистить электролит от продуктов разложения добавкой активированного угля, оставляя его в электролите на 6—8 ч. После фильтрации электролита синтанол вводится в количестве, равном половине рецептурного.

Корректирование электролита по синтанолу ДС-10 производится после прохождения через ванну 500—1000 А·ч/л. Электролит с добавкой синтанола ДС-10 обеспечивает получение мелкозернистых покрытий и, учитывая его хорошую рассеивающую способность, может быть рекомендован для покрытия сложнопрофилированных и пружинящих деталей.

Для интенсификации процессов кадмирования в кислых электролитах используются борфтористоводородные электролиты, благодаря которым возможно применение более высоких плотностей тока и они характеризуются лучшей рассеивающей способностью, чем сульфатные электролиты № 1 и 3.

Состав и режим работы наиболее простого борфтористоводородного электролита (г/л) следующие:

Борфтористоводородный кадмий $Cd(BF_4)_2$	140—160
Борфтористоводородная кислота HBF_4	35—40
Столярный клей	1—2
Плотность тока $D_к$, А/дм^2:	
при температуре электролита 20° С	3—4
» » » до 50° С	6—8

Для получения блестящих покрытий в состав электролита вводят нафталиндисульфокислоту (или ее натриевую соль) или закрепитель ДЦУ.

Состав электролита блестящего кадмирования (г/л) и режим работы следующие:

Борфтористоводородный кадмий $Cd(BF_4)_2$	200—220
Борфтористоводородный аммоний NH_4BF_4	25—40
Борфтористоводородная кислота HBF_4	40—43
Нафталиндисульфокислота (или закрепитель ДЦУ)	1—2 (2)
Величина pH	3,2—3,6
Температура электролита, °С	18—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²	3—7

Приготовление сульфатных и борфтористоводородных электролитов производится по методикам, аналогичным методикам приготовления кислых электролитов цинкования.

Встречающиеся неполадки при эксплуатации кислых электролитов кадмирования связаны обычно с уменьшением или увеличением кислотности. Так, при снижении кислотности (увеличение pH) покрытие в углублениях темнеет, при понижении pH осадки кадмия становятся крупнокристаллическими. Примеси электроположительных металлов (медь, олово, никель, сурьма и др.) вызывают образование губчатых темных покрытий; для устранения этого дефекта необходимо электролит проработать при плотности тока $D_к = 0{,}3 \div 0{,}5$ А/дм².

12. КАДМИРОВАНИЕ В ЦИАНИСТЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В цианистых электролитах кадмий находится в виде комплексных анионов $Cd(CN)_3^-$ и $Cd(CN)_4^{2-}$. Как указывалось выше, цианистые электролиты кадмирования обладают хорошей рассеивающей способностью вследствие большой катодной поляризации, обусловленной высокой стойкостью комплексного иона. Цианистые электролиты кадмирования отличаются также большой стабильностью в работе и меньшей чувствительностью к загрязнениям. По этим причинам цианистые электролиты получили широкое распространение в промышленности для покрытия деталей самого сложного профиля.

Состав типового цианистого электролита (г/л) и режим работы следующие:

Окись кадмия CdO	35—45
Цианистый натрий NaCN	90—130
Едкий натр NaOH	20—30
Сернокислый натрий $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	40—50
Сернокислый никель $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	1—2
Температура электролита, °C	15—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²	0,5—1,0
При реверсировании тока $T_к : T_а = 10 : 1$ $D_к$, А/дм²	1,0—2,0
Выход по току, %	85—90

Встречающиеся в литературных источниках и производственной практике другие составы электролитов принципиального отличия не имеют, отличаются лишь некоторыми отклонениями от указанных концентраций компонентов и природой поверхностно-активного вещества (ПАВ).

В качестве ПАВ применяют один из следующих продуктов:

Сульфированное касторовое масло, г/л	8,0—10,0
Концентрат сульфитно-спиртовой барды, г/л	8—12
Сульфитный щелок, г/л	8—10
Моющее средство «Прогресс», мл/л	2,5—3,0
Ализариновое масло, г/л	5—10

Назначение компонентов электролитов. Основной компонент — соль кадмия содержится в электролите в небольшой концентрации (35—40 г/л в пересчете на кадмий), так как с увеличением концентрации кадмия ухудшается рассеивающая способность электролита.

Весьма важно для нормальной работы ванны кадмирования содержание цианистого натрия. При концентрации его менее 90 г/л начинают пассивироваться аноды, а при избытке NaCN падает выход по току, но улучшается рассеивающая способность. Оптимальным следует считать отношение NaCN/CdO = 2,5÷3,0.

Едкий натр способствует улучшению качества покрытий и повышению выхода по току. Соли никеля в небольших количествах также способствуют улучшению качества осадков. Поверхностно-активные вещества являются необходимой составной частью электролита они обеспечивают получение гладких, а иногда и полублестящих кадмиевых покрытий.

В процессе электролиза вследствие растворения углекислого газа в электролите накапливаются карбонаты (Na_2CO_3), присутствие которых в малых количествах сказывается положительно на работе ванны, однако накопление свыше 80 г/л ухудшает качество осадков кадмия.

Приготовление и корректирование электролитов. Растворить отдельно в минимальных количествах воды цианистый натрий, едкий натр, сернокислый натрий и сернокислый никель. Окись кадмия (если электролит готовится с использованием окиси кадмия, а не сульфата кадмия) развести в небольшом количестве воды до кашицеобразного состояния.

Сернокислый кадмий растворить в горячей воде. В полученный раствор при перемешивании влить раствор едкого натра; после полного осаждения гидрата окиси кадмия слить с осадка раствор, затем в раствор цианистого натрия ввести небольшими порциями при тщательном перемешивании полужидкую окись кадмия или свежеосажденный гидрат окиси кадмия. После полного растворения окиси кадмия (раствор приобретает слегка коричневый оттенок) добавить растворы сернокислого натрия и сернокислого никеля. Полученный раствор тщательно перемешать и после отстаивания декантировать в рабочую ванну, затем добавить в него водный раствор сульфитного щелока или другого выбранного ПАВ и долить водой до заданного объема. Электролит корректировать не реже двух раз в месяц по данным химического анализа на содержание CdO, NaCN, NaOH, Na_2SO_4, $NiSO_4$. Вредными примесями являются серебро, свинец, олово, сурьма до 0,05 г/л каждого, мышьяк — до 0,005 г/л. Карбонаты можно удалить осаждением их окисью бария из расчета 1,5 г окиси бария на 1 г карбонатов.

При приготовлении электролитов из $CdSO_4$ необходимо руководствоваться стехиометрическими соотношениями реакции образования $Cd(OH)_2$: $CdSO_4 + 2NaOH = Cd(OH)_2 + Na_2SO_4$, т. е. на 265,6 г кристаллической соли $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ следует брать 80 г NaOH или 112 г KOH.

Необходимо также иметь в виду, что едкий натр не требуется дополнительно вводить в состав электролита, так как при растворении CdO или $Cd(OH)_2$ в цианистом

натрии образуется предусмотренное для состава электролита количество NaOH.

Основные неполадки, встречающиеся при эксплуатации цианистых электролитов кадмирования, представлены в табл. 13.

Таблица 13. **Основные неполадки цианистых электролитов кадмирования**

Характеристика неполадок	Причина
Увеличение концентрации Cd в электролите	Большая поверхность кадмиевых анодов
Отслаивание покрытия; непокрытые участки поверхности	Плохая подготовка поверхности; недостаток едкого натра
Блестящие полосы на деталях; хрупкость покрытия	Наличие в электролите органических примесей; избыток сернокислого никеля
Темный пятнистый осадок на катоде при одновременном почернении анодов	Наличие в электролите примесей сурьмы, олова, свинца, серебра; недостаток цианидов и щелочи в электролите; мала анодная поверхность
Покрытие шероховатое и «пригорелое»	Наличие взвешенных частиц шлама; высокая плотность тока $D_к$
Низкий выход по току при повышенном газовыделении на катоде	Низкое содержание кадмия в электролите; мало содержание NaOH при избытке NaCN
На катоде значительное газовыделение	Избыток NaOH и низкое содержание кадмия в электролите
Почернение и плохая растворимость анодов: электролит мутный и наблюдается осадок на дне ванны	Недостаточное содержание цианидов в электролите

Устранение отмеченных в табл. 13 неполадок достигается следующим образом: при недостаточном содержании какого-либо из компонентов электролит корректи-

руется добавлением этого компонента; при накоплении кадмия выше нормы следует наряду с кадмиевыми анодами завешивать стальные, учитывая при этом, что на стальном аноде будут происходить нежелательные процессы окисления цианидов и блескообразующих добавок; примеси свинца, олова, серебра попадают в электролит вследствие растворения припоев на деталях, упавших на дно ванны; мышьяк и сурьма попадают из анодов. Примеси свинца легко удаляются сульфидной обработкой, а примеси серебра и олова — обработкой электролита цинковой пылью с последующей проработкой электролита током при $D_к = 0{,}3 \div 0{,}5$ А/дм². Органические примеси удаляют фильтрованием электролита через активированный уголь.

13. ПРОЧИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ КАДМИРОВАНИЯ

Для замены токсичных цианистых электролитов кадмирования предложен ряд электролитов, содержащих различные комплексообразователи, которые позволяют приблизить свойства этих электролитов к цианистым.

Аммиакатные электролиты. Кадмий в электролитах находится в виде комплексного катиона $Cd(NH_3)_2^{2+}$, аналогично цинковому комплексу $Zn(NH_3)_2^{2+}$. Составы электролитов и их свойства также аналогичны цинковым аммиакатным электролитам.

1. Хлористо-аммонийный электролит (г/л):

Хлористый кадмий $CdCl_2$	40—50
Хлористый аммоний NH_4Cl	200—250
Хлористый натрий NaCl	30—40
Столярный клей	1—2
Тиомочевина	0,5—1,5
Величина pH	5,5—6,0
Температура электролита, °C	20—40
Плотность тока $D_К$, А/дм²	0,8—2,0
Выход по току, %	96—98

Сульфатно-аммонийный электролит (г/л):

Окись кадмия CdO	30—40
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$	250—300
Борная кислота H_3BO_3	20—30
Столярный клей	2
Величина pH	5,0—5,8
Температура электролита, °C	18—25
Плотность тока $D_К$, А/дм²	0,7—1,0
Выход по току, %	90—95

Электролиты на основе аминопроизводных. В электролитах данного типа кадмий входит в состав сложных

комплексных катионов моноэтаноламина, этилендиамина, полиэтиленполиамина или этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б). Электролиты характеризуются хорошей рассеивающей способностью и обеспечевают получение весьма мелкозернистых покрытий. Однако токсичность аминопроизводных веществ и большие трудности, связанные с обезвреживанием сточных вод, препятствуют использованию этих электролитов в больших масштабах.

В табл. 14 приведены рекомендованные электролиты данного типа и режим работы.

Таблица 14. **Состав электролитов и режим кадмирования**

Компонент (г/л) и режим работы	Электролит			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Хлористый кадмий $CdCl_2$	70—90	—	—	—
Сернокислый кадмий $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	—	120—130	100—200	40
Едкое кали KOH	—	—	—	20
Хлористый аммоний NH_4Cl	160—190	—	—	—
Сульфат натрия Na_2SO_4	—	—	—	45
Сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$	—	30—40	—	—
Моноэтаноламин	400	—	—	—
Этилендиамин (20-процентный)	—	350—400 мл/л	—	—
Полиэтиленполиамин	—	—	130—140	—
Трилон Б	—	—	—	75
Сульфат никеля $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	—	—	—	1—1,5
Столярный клей	1	1—1,5	—	—
Величина pH	8,0—9,0	8,0—9,0	—	10—12
Температура электролита, °C	15—25	15—25	15—25	18—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²	1	1—1,5	0,5	0,5—1,6

Наиболее перспективным электролитом (табл. 14) является трилонатный электролит, который значительно менее токсичен и не вызывает трудностей при обработке сточных вод. С целью интенсификации процесса кадмиро-

вания в трилонатном электролите Л. И. Ковязиной [4] разработан электролит, предусматривающий использование технического трилона Б и позволяющий существенно повысить катодную плотность тока.

Состав электролита (г/л) и режим работы следующие:

Сульфат кадмия $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	75—80
Трилон Б (техн.)	120—130
Едкое кали KOH	35—40
Величина pH	6,5—7,5
Температура электролита, °С	15—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²	2,5

Применение реверсированного тока ($T_к$ = 10 с, $T_а$ = = 1,5 с) способствует более равномерному распределению кадмия на катоде. Вследствие того, что анодный выход по току несколько превышает катодный, при длительной работе ванны наблюдается увеличение содержания кадмия в электролите и некоторое снижение концентрации трилона Б. Для более стабильной работы ванны рекомендуется поэтому часть кадмиевых анодов заменить нерастворимыми графитовыми, чтобы их поверхность составляла $^1/_6$ или $^1/_7$ поверхности кадмиевых анодов.

Уротропиновые электролиты. В настоящее время на ряде предприятий получили применение уротропиновые электролиты следующего состава (г/л) и режима работы:

1. Окись кадмия CdO	25—30
Сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$	200—250
Уротропин $(CH_2)_6N_4$	100
Хлористый аммоний NH_4Cl	10
Величина pH	7—7,5
Температура электролита, °С	18—40
Плотность тока $D_к$ (А/дм²):	
при 18—25° С	1,2—1,6
при 40° С	2,0—2,5
2. Окись кадмия CdO	25—30
Сернокислый аммоний $(NH_4)_2SO_4$	200
Уротропин $(CH_2)_6N_4$	100
Бура $Na_2B_4O_7$	20
Фурфурол	8—10
Величина pH	7,2—8,0
Температура электролита, °С	20—30
Плотность тока $D_к$, А/дм²	0,7—1,3

14. ПАССИВИРОВАНИЕ И ФОСФАТИРОВАНИЕ КАДМИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

Пассивирование. Для повышения декоративных качеств кадмиевого покрытия и улучшения его коррозионной устойчивости применяют последовательно операции осветления и пассивирования (хроматирования).

Осветление производят погружением кадмированных деталей на 2—5 с в 1—3-процентный раствор азотной кислоты или 2-процентный раствор перекиси водорода в 0,5-процентном растворе серной кислоты.

Можно применить также раствор следующего состава (г/л) и режима работы:

Хромовый ангидрид CrO_3	150—160
Серная кислота H_2SO_4	8—10
Температура растворов, °С	15—25

При обработке деталей в барабанах такую кратковременную операцию осуществить невозможно, поэтому для мелких деталей, покрываемых в барабанах, операцию осветления не производят, а при пассивировании применяют специальный раствор (№ 3).

Составы, применяемые для пассивирования кадмиевых покрытий, представлены в табл. 15.

Таблица 15. **Растворы для пассивирования кадмия**

Компонент (г/л) и режим работы	Раствор		
	№ 1	№ 2	№ 3
Бихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$	100—150	15—25	25—35
Серная кислота H_2SO_4	8—10	—	—
Азотная кислота HNO_3	—	14—28	4—7
Сернокислый натрий $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	—	10—20	9—15
Температура раствора, °С	15—25	15—25	15—25
Продолжительность пассивирования, с	5—30	15—60	30—60

Раствор № 1 применяется для обработки деталей на подвесках при переносе их из ванны в ванну вручную. Бихромат натрия можно заменить 100—150 г/л двухромовокислого аммония.

Раствор № 2 применяется для деталей, подвергающихся обезводороживанию, которое производится при температуре 180—200° С в течение двух часов. Цвет пассивной пленки при этом изменяется до темно-коричневых тонов. Защитные свойства хроматной пленки при этом ухудшаются незначительно. Если к качеству хроматной пленки предъявляются повышенные требования, операция обезводороживания производится до операции осветления и пассивирования. В растворе № 2 допускается замена бихромата натрия 15—25 г/л хромового ангидрида, при этом содержание азотной кислоты должно быть снижено до 3—7 г/л.

Раствор № 3 используется при пассивировании деталей в барабане. После пассивирования детали промывают в холодной, а затем в горячей воде, температура которой не должна превышать 60° С, так как хроматные пленки чувствительны к повышенной температуре и разрушаются в горячей воде. Сушка пленок производится также при температуре ниже 60° С; для ускорения сушки хорошо использовать обдувку сжатым теплым воздухом. Высушенные пленки в результате частичной дегидратации их становятся механически и термически более устойчивыми.

Характерным свойством хроматных пленок является нерастворимость в фосфатирующем растворе препарата «Мажеф», что позволяет получить фосфатные и кадмиевые покрытия на одной и той же детали. Например, для защиты от коррозии внутренней и наружной поверхностей стальных труб (маслопроводов) после кадмирования и пассивирования наружной поверхности производят фосфатирование стали, при этом внутри трубы образуется фосфатная пленка, тогда как наружный слой кадмия не изменяется.

Фосфатирование. Фосфатирование применяют главным образом в том случае, когда деталь или часть ее подвергается окраске, а также для повышения защитных свойств покрытия. Декоративными качествами фосфатная пленка не обладает, так как цвет ее серый до темно-серого.

Фосфатирование проводят в одном из растворов, приведенных в табл. 16.

Выбор раствора следует производить исходя из режимов обработки и наличия оборудования. При фосфатировании в более простых по составу растворах № 1—3

Таблица 16. Растворы для фосфатирования

Компонент (г/л) и режим работы	Раствор			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Препарат «Мажеф»	40—70	30—40	—	—
Азотнокислый цинк $Zn(NO_3)_2$	—	30—60	10—20	—
Азотнокислый барий $Ba(NO_3)_2$	—	—	30—40	—
Цинк фосфорнокислый однозамещенный $Zn(H_2PO_4)_2$	—	—	8—12	—
Окись цинка ZnO	—	—	—	20—35
Ортофосфорная кислота H_3PO_4	—	—	—	20—30
Азотистокислый натрий $NaNo_2$	—	—	—	1,5—2,0
Температура раствора, °C	88—98	88—98	75—85	15—25
Продолжительность обработки, мин	40—45	30—35	10—15	30

используют стальные ванны с электрическим обогревом. Для раствора № 4 применяют винипластовые ванны без подогрева.

В процессе фосфатирования детали периодически встряхивают. Фосфатирование производят до полного прекращения выделения водорода с последующей выдержкой в фосфатирующем растворе в пределах времени, указанного в табл. 16.

III ЛУЖЕНИЕ

15. СВОЙСТВА ОЛОВЯННЫХ ПОКРЫТИЙ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Оловянные покрытия чрезвычайно пластичны и легко выдерживают развальцовку, штамповку, изгибы. Свежеосажденное олово легко паяется при применении спиртоканифольных флюсов; при продолжительном хранении даже в хороших условиях способность к пайке ухудшается, через две-три недели ухудшается настолько, что детали приходится подвергать повторному облуживанию или оплавлению. Легирование олова небольшим количеством висмута (0,3—5%) значительно улучшает способность покрытия к пайке даже после длительного хранения (более полугода). Сплавы олова со свинцом, кобальтом, никелем и другими металлами характеризуются также хорошей способностью к пайке и широко применяются в радиотехнической и приборостроительной промышленности.

Олово обладает высокой химической стойкостью. Разбавленные растворы серной, соляной и азотной кислот взаимодействуют с оловом очень медленно, сернистые соединения почти не действуют. Крепкие растворы щелочей растворяют олово только при нагревании. В органических кислотах олово очень устойчиво.

Стандартный потенциал олова —0,14 В, следовательно, в паре с железом оно более положительно и в условиях атмосферной коррозии электрохимически железо не защищает, так как является катодным покрытием. По отношению к изделиям из медных сплавов олово является анодным покрытием. В присутствии органических веществ, содержащихся в пищевых продуктах, фруктовых соках, пиве и т. п., потенциал олова становится более электроотрицательным и в этих условиях оно надежно защищает сталь от коррозии. Продукты коррозии олова безвредны для человеческого организма. Кроме того, олово относится к числу очень немногих материалов, которые при контакте с пищевыми продуктами не меняют их вкуса.

По этим причинам олово с давних времен применяется в качестве покрытия жести, идущей на изготовление консервных банок, а также для покрытия изделий, свя-

занных с хранением и приготовлением пищи. При низких температурах (ниже — 13° С) олово склонно к переходу в серую модификацию и рассыпается в порошок. Это явление, известное под названием «оловянной чумы», необходимо учитывать при выборе покрытия для изделий, эксплуатирующихся при низких температурах. Для уменьшения пористости оловянных покрытий и покрытий сплавами олова со свинцом (60% олова и 40% свинца), а также для улучшения способности оловянных покрытий к пайке их подвергают оплавлению.

При длительном хранении электролитически луженых деталей отмечаются случаи образования тонких (0,5—2 мкм) игольчатых наростов (усов), наличие которых может привести к неисправности точных приборов вследствие коротких замыканий электрических цепей. Причины появления подобных дефектов покрытия еще недостаточно изучены. Установлено, что на образование усов в значительной степени влияют материал катода и внутренние напряжения в покрытии, поэтому для устранения возможности их образования рекомендуется

Таблица 17. **Толщина покрытия в зависимости от его назначения**

Назначение	Толщина, мкм	Обозначение по ГОСТ 9791—68
Защита стальных деталей:		
при азотировании	9—12	О9
» гуммировании	12—15	О12
от коррозии	21—24	О21
Улучшение способности к пайке:		
для пружинящих деталей	3—9 в зависимости от толщины или диаметра материала	Н3 О-Ви3; М3 О-Ви3; Н3 О-Ви6; М3 О-Ви6
» стальных деталей	6—15	Н9 О-Ви6; М180-Ви9; М30 О-Ви12
» деталей из меди и ее сплавов	3—9	О-Ви3; Н3 О-Ви6
для деталей из алюминия и его сплавов	6—15	Н12 О-Ви6; Н12 О-Ви12; Н24 О-Ви12

осаждать олово на латунь по никелевому подслою. Кроме того, никелевый подслой, как показали наблюдения, препятствует диффузии в олово цинка и меди из металла детали и является тепловым барьером при пайке. Эти обстоятельства также влияют на сохранение способности к пайке после длительного хранения.

Основные физические свойства олова:

Плотность, г/см³	7,28
Температура плавления, °С	232
Твердость электролитического олова, кгс/мм²	14,3—15,2
Электрическое сопротивление, Ом·см	$11{,}5 \cdot 10^{-6}$

В табл. 17 показано назначение покрытий из олова и его сплавов.

16. ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЛУЖЕНИЯ

Олово относится к химическим элементам, обладающим ярко выраженными амфотерными свойствами, и образует соединения, в которых олово является двухвалентным катионом ($SnSO_4$; $SnCl_2$) или же оно входит

Таблица 18. **Скорость осаждения олова (мкм/ч)**

Плотность тока, А/дм²	Выход по току, %						
	65	70	75	80	85	90	95
0,5	9,8 / 4,9	10,6 / 5,3	11,4 / 5,7	12,0 / 6,0	12,8 / 6,4	13,7 / 6,8	14,4 / 7,2
1,0	19,6 / 9,8	21,0 / 10,5	22,6 / 11,3	24,0 / 12,0	25,6 / 12,8	27,7 / 13,8	29 2 / 14,6
2,0	39,2 / 19,6	42,4 / 21,2	45,4 / 22,7	48,2 / 24,2	51,4 / 25,7	54,4 / 27,2	57,5 / 23,8
2,5	49,0 / 24,5	53,0 / 26,5	57,0 / 28,5	60 / 30	64 / 32	68 / 34	72 / 36
3,0	59,2 / 29,6	63,6 / 31,8	68,0 / 34,0	72,4 / 36,2	77,2 / 38,6	81,3 / 40,6	85,9 / 42,9
3,5	69,0 / 34,5	74,2 / 37,1	79,4 / 39,7	84,4 / 42,4	90 / 45	95 / 47,5	100,3 / 50,1

Примечание. В числителе — для кислых электролитов, в знаменателе — для щелочных.

в состав аниона (Na_2SnO_3, Na_2SnO_2), где олово четырехвалентно или двухвалентно.

Электролиты для лужения бывают двух видов: кислые, содержащие олово в виде Sn^{2+}, или щелочные, в которых олово находится в виде аниона SnO_3^{2-}. Различие в валентности олова обусловливает разную скорость осаждения олова в кислых и щелочных электролитах. При одних и тех же плотностях тока и выходе по току олово в кислых электролитах осаждается в два раза быстрее, чем в щелочных.

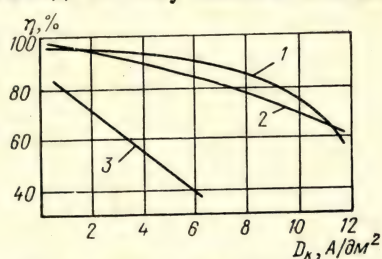


Рис. 6. Зависимость выхода по току от плотности тока в электролитах лужения:

1 — борфтористоводородный электролит; *2* — сульфатный; *3* — станнатный

Скорость осаждения олова в зависимости от плотности тока может быть определена по табл. 18.

В кислых электролитах олово обычно выделяется с высоким выходом по току, близким к 100%, тогда как в щелочных — в пределах 65—80%. Это означает, что практически скорость осаждения олова в кислых электролитах происходит быстрее более чем в два раза.

Различие в катодной поляризации для кислых и щелочных электролитов не столь значительно, как в цианистых и кислых электролитах цинкования или кадмирования. Поэтому на величину рассеивающей способности основное влияние оказывает характер изменения выхода по току в зависимости от плотности тока. На рис. 6 приведена зависимость выхода по току от плотности тока для кислого и щелочного электролитов. Для щелочного электролита характерно значительное падение выхода по току с ростом плотности тока, что в сочетании с очень высокой электропроводностью горячего щелочного электролита обусловливает весьма высокую рассеивающую способность его.

17. ЛУЖЕНИЕ В КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В кислых электролитах осаждение олова протекает по схеме: $Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$.

Из кислых электролитов практическое применение получили сульфатный, хлоридный и борфтористоводород-

ный. Во всех кислых электролитах в качестве обязательного компонента имеется какое-либо поверхностно-активное вещество (клей, фенол, желатина и т. п.), без которого олово выделяется на катоде в виде отдельно растущих кристаллов, переходящих в дендриты, и сплошного слоя покрытия не образуется. Этим кислые электролиты лужения принципиально отличаются от кислых электролитов для покрытий другими металлами. Другой существенной особенностью кислых электролитов лужения является необходимость введения достаточного количества свободной кислоты для подавления гидролиза солей олова. При недостатке кислоты могут образовываться труднорастворимые гидраты или основные соли олова [$Sn(OH)_2$, $Sn_2(OH)_2SO_4$, $SnOHCl$ и т. п.].

Для повышения электропроводности в электролит добавляют проводящие соли, например сульфат натрия в сернокислом электролите. Эту же роль частично выполняет свободная кислота. Поверхностно-активные и коллоидные вещества, вводимые в электролиты, не только улучшают структуру покрытий, но и способствуют улучшению рассеивающей способности, которая превосходит рассеивающую способность кислых электролитов меднения, цинкования и ряда других.

Сульфатные электролиты. В литературных источниках приводится несколько вариантов сульфатных электролитов, отличающихся природой поверхностно-активных компонентов. Рекомендуются такие добавки, как фенол, крезол, сульфированный крезол, эмульгатор ОП-10, однако присутствие этих веществ в сточных водах даже в малых количествах недопустимо из-за губительного воздействия их на живые организмы водных бассейнов. Обезвреживание подобных веществ является чрезвычайно сложной задачей, а биологическая очистка стоков малоэффективна.

В настоящее время промышленность выпускает препарат ОС-20 (марка В), который относится к категории веществ, легко разрушаемых при биологической очистке. Этот продукт, вводимый в сульфатные электролиты, выполняет такую же функцию, как и применявшиеся добавки фенола и др.

Состав электролита (г/л) и режим работы следующие:

Сернокислое олово $SnSO_4$	40—50
Серная кислота H_2SO_4	50—80

Сернокислый натрий $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	30—50
Препарат ОС-20	2—5
Температура электролита, °С	15—25
Плотность тока, $D_к$, А/дм²	1—2

При перемешивании катодная плотность тока может повыситься до 4—5 А/дм².

Для осаждения блестящих покрытий рядом предприятий освоен электролит следующего состава (г/л) и режима работы:

Сернокислое олово $SnSO_4$	80—100
Серная кислота H_2SO_4	140—160
Древесносмоляное масло или деготь, мл/л . . .	8—10
Смесь спиртов	0,8—1,0
Температура электролита, °С	15—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²	2—6

Катодная плотность тока достигает верхнего предела при перемешивании электролита.

Смесь спиртов, предложенная Э. С. Бруком в качестве блескообразующей добавки, состоит из гексилового (10%), гептилового (45%) и октилового (45%).

На предприятиях ЛитССР освоен электролит блестящего лужения на стационарной ванне следующего состава (г/л) и режима работы:

Сернокислое олово $SnSO_4$	40—60
Серная кислота H_2SO_4	100—120
Формалин CH_2O, мл/л	4—6
Ацетилацетон, мл/л	2,5—3,5
Синтанол ДС-10	2—3
Плотность тока $D_к$, А/дм²	2—3
Выход по току, %	95—98

Существенной особенностью блестящих оловянных покрытий является хорошая способность их к пайке после длительного хранения (180 дней); хороший декоративный вид и повышенные защитные свойства.

Приготовление и корректирование сульфатных электролитов. Сернокислое олово растворить, перемешивая в воде, подкисленной серной кислотой. Раствору дать отстояться в течение 10—12 ч и фильтровать в ванну, после чего добавить серную кислоту до нормы. Отдельно растворить сернокислый натрий и отфильтровать раствор в ванну, ввести вещество ОС-20, предварительно растворенное в горячей воде. Электролит тщательно перемешать

и проработать при плотности тока 0,1—0,2 А/дм² до получения светлого и плотного покрытия оловом.

В случае отсутствия сернокислого олова в качестве исходного продукта его раствор может быть получен из металлического олова следующим способом.

Приготавливается раствор медного купороса из расчета 60 г/л электролита лужения путем растворения $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в горячей воде. К раствору добавляют серную кислоту в количестве, соответствующем ее содержанию в электролите, т. е. 60—80 г/л. Раствор нагревают до 70—80° С, затем в него постепенно вводят при интенсивном помешивании гранулированное или порошкообразное олово из расчета 35—40 г/л. Для приготовления порошкообразного олова необходимо расплавленное олово растирать во время его остывания с помощью жесткой ткани (брезент), на которую льют расплавленное олово небольшими порциями. Гранулированное олово получается выливанием струйки расплавленного металла в воду.

Образование сернокислого олова происходит вследствие реакции контактного вытеснения ионов меди металлическим оловом $Sn + CuSO_4 = Cu + SnSO_4$.

Выделившаяся медь в виде шлама оседает на дно ванны. Перемешивание раствора производят до конца реакции, который определяется по обесцвечиванию раствора. После отстаивания раствор анализируют на содержание $SnSO_4$ и H_2SO_4 и при необходимости корректируют добавлением этих компонентов. Приготовленный раствор отфильтровывают через суконный фильтр или стеклоткань в рабочую ванну.

Электролит подлежит обязательной проработке током для удаления возможных примесей меди. Его следует корректировать не реже двух раз в месяц по данным химического анализа на содержание олова, серной кислоты и сернокислого натрия. Продукт ОС-20 добавляют в электролит в зависимости от внешнего вида покрытия.

Борфтористоводородные электролиты. Борфтористоводородные электролиты лужения позволяют применять высокую катодную плотность тока при комнатной температуре. Хорошая растворимость борфтористоводородной соли олова обеспечивает повышенную концентрацию ионов олова в электролите. Рассеивающая способность

электролита достаточно высока. Осадки олова получаются светлыми и мелкозернистыми.

Состав электролита (г/л) и режим работы следующие:

Борфтористоводородное олово $Sn(BF_4)_2$	180—200
Борфтористоводородная кислота HBF_4	45—60
Борная кислота H_3BO_3	25—30
Столярный клей	3—5
Плотность тока $D_к$, А/дм^2	4—5
Плотность тока при перемешивании $D_к$, А/дм^2	10—12
Температура электролита, °С	18—25

Приготовление электролита. В раствор двухлористого олова вводят небольшими порциями раствор NaOH при непрерывном перемешивании, при этом выпадает осадок гидрата окиси олова: $SnCl_2 + 2NaOH = \downarrow Sn(OH)_2 + 2NaCl$.

Осадок $Sn(OH)_2$ отделяют от раствора NaCl декантацией. Затем приготовляют раствор HBF_4 и в него вводят $Sn(OH)_2$. Использование $SnCl_2$ удобно потому, что содержание в нем олова соответствует содержанию олова в $Sn(BF_4)_2$ и поэтому не требуется делать пересчетов.

После растворения $Sn(OH)_2$ получается борфтористоводородное олово $Sn(OH)_2 + 2HBF_4 = Sn(BF_4)_2 + 2H_2O$.

Галогенидные электролиты. Галогенидные электролиты применяют преимущественно при производстве белой жести и для покрытия более сложных деталей, так как рассеивающая способность их выше, чем у сульфатных или фторборатных электролитов.

Состав электролита (г/л) и режим работы следующие:

Хлористое олово $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	40—50
Соляная кислота HCl	0,5—1,0
Фтористый натрий NaF	50—60
Хлористый натрий NaCl	5—7
Желатина	1,0
Температура электролита, °С	20—25
Плотность тока $D_к$, А/дм^2 при перемешивании	2—3

Для получения белой жести в установках с непрерывным движением ленты применяют электролит, имеющий следующий состав (г/л) и режим работы:

Хлористое олово $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	75
Фтористый натрий NaF	35—40
Фтористый аммоний $NH_4F \cdot HF$	35
Хлористый натрий NaCl	20—22
Соляная кислота HCl	12—15

Дисульфонафталин $C_{10}H_8(SO_3H)_2$	1,0
Роданистый аммоний NH_4CNS	0,25
Температура электролита, °С	30—45
Плотность тока $D_к$, А/дм²	≤50

Галогенидные электролиты готовят посредством растворения $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в теплой подкисленной HCl воде во избежание гидролиза $SnCl_2$. В отдельной порции горячей воды, также подкисленной HCl, растворяют NaF (и NH_4HF). Нерастворенный NaF вводится также в ванну и присутствует в ней в виде студенистого осадка на дне

Таблица 19. **Основные неполадки лужения в кислых электролитах**

Характеристика неполадок	Причина
Темные покрытия	Наличие примесей меди или мышьяка в электролите
Осадки олова крупнозернистые; по краям деталей наблюдается образование дендридов при малой плотности тока	Недостаток поверхностно-активных веществ (клей, ОС-20 и др.)
Покрытие рыхлое с «загаром» на углах	Высокая плотность тока Пониженное содержание олова в электролите
Шероховатость покрытия	Загрязнение электролита механическими примесями Накопление ионов Cl более 2 г/л (в сульфатном электролите)
Почернение анодов, заметное газовыделение на их поверхности (в сульфатных электролитах)	Наличие примесей свинца в анодах
Помутнение электролита и образование осадков на дне ванны	Недостаток кислот в электролите
Неоднородный оттенок покрытия на деталях	Расслоение электролита

ванны, выполняя роль буфета для поддержания постоянства ионов F^- в электролите.

Основные неполадки лужения в кислых электролитах представлены в табл. 19.

Неполадки, указанные в табл. 19, устраняются корректированием электролита недостающим компонентом, фильтрацией его или перемешиванием в случае расслоения электролита. Соли меди и других электроположительных металлов удаляются посредством проработки электролита током до тех пор, пока осадки олова не станут светлыми. От примесей меди можно избавится введением в электролит оловянного порошка при непрерывном помешивании. Металлическое олово при этом контактно вытесняет медь из электролита.

От примесей солей азотной кислоты избавиться практически невозможно. В этом случае, так же как и в других случаях, когда не удается привести электролит в нормальное состояние, производят замену электролита. Для использования олова из отработанного электролита следует введением концентрированного раствора Na_2CO_3 осадить олово в виде $Sn(OH)_2$. После отстаивания раствор сливается, а оставшийся гидрат окиси олова растворяется в серной или борфтористоводородной кислоте и полученный раствор используется для приготовления нового электролита или для корректирования.

18. ЛУЖЕНИЕ В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

В щелочных электролитах олово находится в виде четырехвалентного иона и входит в состав станнатного аниона SnO_3^{2-}. Разряд олова на катоде происходит по схеме $SnO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \rightarrow Sn + 6OH^-$.

Потенциал разряда олова от —0,9 до —1,0 В. По мере повышения плотности тока вследствие значительной поляризации потенциал олова достигает значения —1,6 В.

Потенциал выделения водорода в щелочной среде имеет аналогичные значения, однако вследствие перенапряжения водорода происходит преимущественный разряд олова, а не водорода выделение которого снижает выход металла по току. Увеличение содержания едкого натра в электролите смещает потенциал выделения олова, но при этом происходит еще большее снижение выхода по току.

Рассеивающая способность щелочного станнатного электролита, как указывалось выше, значительно превосходит рассеивающую способность кислых электролитов, поэтому щелочные электролиты применяют для лужения особо сложных деталей или мелких деталей на сетках.

В щелочной среде олово может находиться в двух формах: в виде станната SnO_3^{2-} (Sn^{4+}) и станнита SnO_2^{2-} ($Sn2^+$). Станниты совершенно непригодны для практических целей, так как не обеспечивают получения качественных осадков олова, и наличие даже небольших количеств двухвалентного олова (0,1—0,2 г/л) в станнатном электролите приводит к образованию темных губчатых осадков олова. Причиной этого является более положительный потенциал двухвалентного олова по сравнению с четырехвалентным, поэтому при небольшом содержании Sn^{2+} происходит его выделение на предельном токе в виде губчатого осадка.

Отрицательное влияние двухвалентного олова вызывает определение затруднения в практике лужения в щелочных электролитах. Анодное растворение олова в щелочной среде происходит с образованием двухвалентных ионов SnO_2^{2-}, что влечет за собой выход электролита из строя, поэтому анодный процесс нужно вести так, чтобы образование двухвалентных ионов было исключено. Это возможно лишь при условии пассивирования анодов при более высоких плотностях тока. Для определения условий образования олова в виде SnO_3^{2-} рассмотрим кривую анодной поляризации (рис. 7). На участке *1* кривой анодной поляризации при анодной плотности тока менее 2 А/дм² растворение олова протекает с образованием ионов SnO_2^{2-} по схеме $Sn + 4OH^- - 2e \rightarrow$ $\rightarrow SnO_2^{2-} + 2H_2O$.

Далее имеет место небольшой перегиб кривой, и на участке *2* в результате частичного пассивирования анода олово растворяется с образованием ионов SnO_3^{2-} по схеме $Sn + 6OH^- - 4e \rightarrow SnO_3^{2-} + 3H_2O$. Этому участку соответствует анодная плотность тока 2—4 А/дм².

При анодной плотности тока выше 4 А/дм² наступает полная пассивация анода (область предельного тока) и при дальнейшем повышении плотности тока происходит разряд иона гидроксила с выделением кислорода $4OH^- -$ $- 4e - 2H_2O + O_2$.

Таким образом, при работе ванны щелочного лужения необходимо установить анодную плотность тока в пределах 2—4 А/дм².

Характерным признаком частичной пассивации анода является образование пленки золотисто-желтого цвета. При малых плотностях тока аноды имеют серый цвет, а при плотностях тока выше 4А/дм² цвет анодов — черный, что свидетельствует о полной пассивности анодов.

Для приведения анодов в необходимое состояние частичной пассивности поступают следующим образом. После разогрева ванны и загрузки деталей на катодную штангу оловянные аноды завешиваются по одному. Как только на первом аноде вследствие высокой плотности тока образуется золотистая пленка, загружается второй анод, на котором спустя некоторое время также образуется пассивная пленка золотисто-желтого цвета. В таком порядке осуществляется загрузка всех анодов. Состав электролитов лужения приведен в табл. 20.



Рис. 7. Анодная поляризация олова в станнатном электролите

Электролит № 1 является самым распространенным в практике лужения. Он достаточно стабилен в работе, чему способствует введение уксуснокислого натрия в качестве буферного соединения. Осаждение олова происходит при выходе по току в пределах 70—80%.

Таблица 20. **Состав электролитов и режим работы**

Компонент (г/л) и режим работы	Электролит	
	№ 1	№ 2
Оловяннокислый натрий Na_2SnO_3	50—100	—
Оловяннокислый калий K_2SnO_3	—	150—165
Едкий натр $NaOH$	10—15	—
Едкое кали KOH	—	20—25
Уксуснокислый натрий $Na_2C_2H_3O_2$	15—20	—
Температура электролита, °C	60—80	90
Плотность тока $D_К$, А/дм²	1—2	6—10

Для окисления небольших количеств двухвалентного олова, образующихся в электролите, рекомендуется периодически вводить в него 1—2 мл/л перекиси водорода (пергидроль).

Электролит № 2 является весьма производительным, так как допускает применение более высокой плотности тока благодаря тому, что в нем в полтора-два раза больше концентрация олова и осаждение покрытия идет при более высокой температуре и при более высоком выходе по току.

Повышенная концентрация олова создается вследствие лучшей растворимости K_2SnO_3 по сравнению с Na_2SnO_3, которая еще больше возрастает с повышением температуры, тогда как растворимость Na_2SnO_3 с повышением температуры падает. Электролит обладает также несколько лучшей рассеивающей способностью по сравнению с электролитом № 1, что обусловливается его более высокой электропроводностью. Выход по току составляет 90%.

Следует иметь в виду, что при эксплуатации этого электролита необходимо, чтобы анодная поверхность в три-четыре раза была выше катодной, иначе возникают большие трудности при анодном растворении олова.

При использовании станната натрия в виде готового продукта электролит готовится последовательным введением в рабочую ванну концентрированных растворов станната, щелочи и уксуснокислого натрия. При отсутствии станната электролит готовится двумя способами.

1. Для приготовления электролита из $SnCl_4 \cdot 3H_2O$ или $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ в небольшом количестве теплой воды растворяется хлорное олово и отдельно едкий натр. Оба раствора сливаются при энергичном перемешивании. Образующийся при этом в небольшом количестве осадок метаоловянной кислоты удаляется декантированием. В полученный раствор станната натрия вводят остальные компоненты, и ванна доливается водой до рабочего уровня. Безводное хлористое олово представляет собой сильно дымящую жидкость и поэтому для приготовления электролита не используется.

2. Для приготовления электролита из $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в подогретый водный раствор хлористого олова вводится раствор едкого натра. При этом образуется раствор станнита натрия по реакции $SnCl_2 + 4NaOH \rightleftarrows Na_2SnO_2 +$

$+ 2NaCl + 2H_2O$ (на 40 г $SnCl_2$ необходимо брать 34 г NaOH).

Затем станнит натрия окисляется в станнат введением перекиси водорода, а также посредством проработки током с частично запассивированными анодами. После того как процесс окисления Sn^{2+} в Sn^{4+} закончен, о чем судят по отсутствию губчатого олова на катоде, ванна доливается водой до рабочего уровня и корректируется по данным химического анализа.

Из приведенных выше способов приготовления электролитов предпочтительным является способ приготовления из готовой соли станната натрия ($Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$) не только потому, что он легче, но и потому, что он обеспечивает получение электролита, не содержащего хлор-ионов, присутствие которых способствует коррозии стальных стенок ванны лужения.

Неполадки, встречающиеся при работе ванн щелочного лужения, представлены в табл. 21.

Неполадки, указанные в табл. 21, легко устраняются соответствующим корректированием электролита.

Таблица 21. **Неполадки при щелочном лужении**

Характеристика неполадок	Причина
Темное губчатое и рыхлое покрытие	Наличие в электролите двухвалентного олова (более 1 г/л); большое содержание щелочи; повышенная плотность тока; низкая температура электролита (ниже 50° С)
Образование черной пленки на анодах	Высокая анодная плотность тока (>4—5 А/дм²)
Плохая паяемость покрытия непосредственно после нанесения	Наличие более 0,1 г/л меди в электролите
Бурное газовыделение на катоде; малая скорость осаждения покрытия	Избыток щелочи или недостаток солей олова
Помутнение электролита; выпадение осадка; белый налет на анодах	Недостаток щелочи в электролите

19. ПИРОФОСФАТНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ

В пирофосфатных электролитах олово находится в виде комплексного соединения и концентрация свободных ионов олова в растворе равна 10^{-14} г-ион/л, поэтому катодная поляризация при осаждении олова достигает значительной величины. Это определяет большую перспективность пирофосфатных электролитов для применения их вместо щелочных при покрытии деталей сложной формы. В литературе описано большое количество составов электролитов, которые однако промышленного применения не получили. Основным недостатком пирофосфатных электролитов является довольно быстрое окисление двухвалентного олова в четырехвалентное, наличие которого приводит к выделению водорода и образованию губчатого покрытия. Для устранения окисления олова используются различные добавки, в том числе декстрин, трилон Б, гидрохинон и др. Однако действие их довольно быстро ослабляется, и электролиты работают нестабильно. Значительно лучшие результаты получают при применении солянокислого гидразина, который в сочетании с добавками желатины обеспечивает хорошую стабильность электролита и получение полублестящих серебристо-белых покрытий.

Б. А. Пуриным [10] рекомендован электролит следующего состава (г/л) и режима работы:

Олово (в расчете на металл)	50—70
Пирофосфат калия $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	500—650
Солянокислый гидразин, мл/л	8—12
Моющее средство «Прогресс», мл/л	3—4
Желатина (гидролизованная)	2,0—2,5
Величина pH	8,0—8,5
Температура электролита, °C	25—70
Плотность тока $D_к$, А/дм²	$\leqslant 6$
Выход по току, %	80—90

Рабочая плотность тока зависит от температуры и перемешивания электролита: при 18—25° C и перемешивании катодная плотность тока составляет 3—3,5 А/дм², при 40—50° C — 4А/дм² и при 60—70° C — до 6 А/дм².

Приготовление электролита производится в следующем порядке. Рассчитанное количество двухлористого олова ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) растворяют в небольшом объеме подкисленной HCl воды, подогретой до 80° C и отдельно

растворяют рассчитанное для осаждения $Sn_2P_2O_7$ количество пирофосфата калия. При перемешивании в раствор $SnCl_2$ вливают раствор пирофосфата калия, полученный осадок $Sn_2P_2O_7$ отстаивается и его несколько раз промывают горячей водой для отмывки ионов хлора. После отмывания осадок растворяется в избыточном количестве пирофосфата калия.

К приготовленному раствору добавляют отдельно растворенный солянокислый гидразин и гидролизованную желатину. Гидролиз желатины производят следующим образом. Набухшую в воде желатину (2 г на 70 мл воды) подогревают до кипения, затем добавляют 1,7—2 мл концентрированной соляной кислоты на каждые 2 г желатины и кипятят 1,5—2 мин. Приготовленный горячий раствор желатины добавляют при перемешивании к подогретому раствору электролита, после чего в него вводят жидкость «Прогресс» и корректируют раствор до $pH = 8 \div 8,5$.

При длительной работе ванн лужения вследствие карбонизации (поглощения углекислого газа из воздуха) и корректирования электролита хлористыми солями олова происходит накопление карбонатов и хлоридов. При содержании их свыше 70 г/л электролиты необходимо заменить новыми. Олово из отработанных ванн извлекают следующим образом. В электролит небольшими порциями вводят соляную кислоту, которая вначале нейтрализует избыток NaOH, а затем осаждает олово в виде оловянной кислоты H_2SnO_3. Введение HCl следует прекратить, убедившись, что следующие порции кислоты уже не вызывают образования осадка. Избыток HCl недопустим, так как приводит к растворению осадка и переводу его в хорошо растворимое хлорное олово $SnCl_4$.

20. ПОЛУЧЕНИЕ ОЛОВЯННОГО ПОКРЫТИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ВИСМУТОМ (СПЛАВ ОЛОВО—ВИСМУТ)

Оловянные покрытия сохраняют способность к пайке непродолжительное время, поэтому для увеличения срока хранения деталей до пайки их подвергают оплавлению.

Установлено, что добавление к электролиту солей висмута приводит к включению его в состав покрытия,

которое существенно изменяет свои свойства, Так, содержание висмута в осадке олова от 0,3 до 3,8% обусловливает возможность весьма длительного хранения деталей (в отдельных случаях до года) без существенного ухудшения способности к пайке с бескислотными (канифольными) флюсами.

Применение покрытия сплавом олова—висмут позволяет отказаться от операции оплавления покрытия, что снижает пожароопасность в цехах, а также дает возможность сократить трудоемкость процесса лужения. Другим преимуществом покрытия является уменьшение возможности образования при длительном хранении нитевидных кристаллов (усов), характерных для обычного оловянного покрытия.

Покрытие сплавом олово—висмут может осаждаться в виде матового или блестящего осадка. Состав электролитов приведен в табл. 22.

Таблица 22. **Состав электролитов и режим работы**

Компонент (г/л) и режим работы	Электролит	
	№ 1	№ 2
Сернокислое олово $SnSO_4$	40—60	35—45
Серная кислота H_2SO_4	100—110	120—140
Сернокислый висмут $Bi_2(SO_4)_3$	0,8—1,5	0,8—1,5
Хлористый натрий NaCl	0,3—0,8	0,3—0,5
Препарат ОС-20 (марка В)	4—5	4—5
Формалин (40%), мл/л	—	5—10
Блескообразователь, мл/л	—	5—10
Температура электролита, °С	15—25	15—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²	1—2	2—4

Электролит № 1 применяется для получения матовых покрытий, обеспечивающих хорошую стабильность сплава по его составу и свойствам. При его использовании следует иметь в виду, что оловянные аноды, находясь в электролите без тока, реагируют с солями висмута, вытесняя его из раствора по реакции $3Sn + 2Bi^{3+} \rightarrow 3Sn^{2+} + 2Bi$.

По этой причине происходит потеря висмута в электролите и в покрытии висмут не обнаруживается. Для исключения подобного процесса аноды в электролите

без тока оставлять не следует, необходимо в перерывах между загрузками деталей перевешивать один из анодов на катодную штангу, чтобы электролиз не прекращался. По окончании работы аноды нужно извлекать из ванны.

Уменьшение содержания висмута в осадке чаще всего связано с вышеуказанным явлением, однако если содержание висмута в электролите оказывается в пределах нормы, а в покрытии висмут не обнаруживается, следует добавить 0,1—0,2 г/л хлористого натрия. Сернокислый висмут допускается заменять азотнокислым.

Основные неполадки при работе аналогичны неполадкам сульфатных электролитов лужения.

Электролит № 2 применяется для получения блестящих покрытий сплавом олово—висмут. Блестящие покрытия сплавом олово—висмут особых преимуществ перед матовыми с точки зрения сохранения способности к пайке не имеют. Хорошие декоративные качества этого покрытия и невосприимчивость к образованию пятен от рук рабочих при сборке обусловливают большую перспективность этого покрытия.

Блескообразующая добавка — продукт конденсации уксусного альдегида с ацетоном — в готовом виде не поставляется и приготовляется в заводской лаборатории по методике представленной ниже.

Присутствие в электролите блескообразующей добавки тормозит реакцию контактного вытеснения висмута оловом, поэтому для данного электролита нет необходимости принимать меры предосторожности, указанные для электролита № 1.

Для электролитов характерно малое содержание висмута, который, будучи более электроположительным, выделяется на катоде на предельном токе, поэтому на количество выделяемого висмута влияют условия электролиза. Так, увеличение плотности тока уменьшает содержание висмута в сплаве. При перемешивании электролита его содержание в сплаве возрастает. Аналогично влияет повышение температуры электролита.

Электролит для получения матовых покрытий готовят следующим образом: в воду при тщательном перемешивании небольшими порциями вводят серную кислоту (плотность 1,84) из расчета 60—80 мл/л. В полученном растворе растворяют среднее рецептурное количество сернокислого олова и хлористого

натрия. В небольшом количестве электролита растворяют сернокислый висмут, взятый в виде сухой соли. Содержимое тщательно перемешивают и вливают в готовый раствор, после чего вводят расчетное количество вещества ОС-20, предварительно растворенного в небольшой порции теплой воды. Электролиту дают отстояться в течение 12 ч, декантируют в рабочую ванну и прорабатывают в течение трех-четырех часов при плотности тока 0,5—1,0 А/дм^2. Электролит необходимо корректировать не реже двух раз в месяц по данным химического анализа на содержание олова, серной кислоты, сернокислого висмута. Вещество ОС-20 следует добавлять в электролит в зависимости от внешнего вида покрытия. Состав сплава нужно анализировать на образцах-свидетелях не реже одного раза в неделю.

Электролит для получения блестящих покрытий готовят так: в дистиллированную или деионизированную воду приливают, перемешивая, серную кислоту, а затем вводят небольшими порциями сернокислое олово, предварительно растворив его. В полученный раствор вводят расчетное количество вещества ОС-20, предварительно растворенного в теплой воде, а затем формалин, хлористый натрий и продукт конденсации. Последним вводят сернокислый висмут, взятый в виде сухой соли, для чего растворяют его в небольшом количестве электролита. Раствор тщательно перемешивают. Продукт конденсации готовят следующим образом: для приготовления 1 л продукта смешивают 730 мл ацетона с 330 мл гидрата окиси аммония (25-процентный раствор аммиака) и 400 мл 50-процентного раствора едкого натра; к смеси в вытяжном шкафу добавляют по каплям, непрерывно перемешивая и охлаждая до 30° С, 400 мл уксусного альдегида.

Ампулы с уксусным альдегидом предварительно охлаждают в холодной воде до 15—18° С (температура кипения альдегида 22° С). Альдегид быстро реагирует с раствором едкого натра, и смесь сильно нагревается, поэтому вливать альдегид в посуду, где до этого находился раствор щелочи, нельзя. При добавлении уксусного альдегида к смеси происходит реакция конденсации и образуется продукт коричневого цвета. Через 5—10 мин продукт разделяется на два слоя: верхний — коричневый и нижний — бесцветный. Бесцветный слой — это рас-

твор едкого натра, который можно использовать вторично.

Верхний слой — нейтрализованный продукт конденсации должен быть светло-коричневым и прозрачным. Отделение продукта конденсации от остального раствора в зависимости от количества приготавливаемого продукта осуществляют с помощью делительной воронки, сифонированием или осторожным сливом верхнего слоя в отдельную емкость. Продукт конденсации сохраняют в закрытых бутылях темного цвета.

Электролит следует корректировать не реже двух раз в месяц по данным химического анализа на содержание олова, серной кислоты и сернокислого висмута. Формалин, вещество ОС-20 и продукт конденсации необходимо добавлять в электролит в зависимости от внешнего вида покрытия после пропускания тока 15—18 А·ч/л в количестве, равном половине рецептурного. Наиболее часто встречающиеся неполадки при покрытии сплавом олово—висмут приведены в табл. 23.

Электролит для получения блестящих покрытий весьма чувствителен к примесям ионов никеля, меди, кадмия, железа, цинка, а также ионов NO_3. В присутствии этих ионов покрытие становится матовым. Допустимые концентрации (г/л): никеля — 0,03, меди — 0,4 кадмия — 0,8, железа — 15, цинка — 20, NO_3 — 0,2.

21. ХИМИЧЕСКОЕ ЛУЖЕНИЕ

Химическое лужение получило применение для покрытия мелких латунных или бронзовых деталей тонким слоем олова для облегчения пайки и защиты их от окисления на период межоперационного хранения или в легких условиях эксплуатации. Толщина покрытий должна быть менее 1 мкм.

Процесс химического лужения является контактным и основан на осаждении олова из раствора его комплексной соли за счет разности потенциалов, возникающей между медной поверхностью и потенциалом выделения олова в растворе для химического лужения. В присутствии тиомочевины потенциал меди значительно смещается в сторону более электроотрицательного значения, что дает возможность осуществления контактного выделения

Таблица 23. **Неполадки при покрытии сплавом олово—висмут**

Характеристика неполадок	Причина
Электролит для матовых покрытий	
Покрытие шероховатое	Высокая плотность тока; электролит загрязнен механическими примесями
Покрытие темно-серого цвета; плохая паяемость	Наличие меди в электролите; высокое содержание висмута
В покрытии низкое содержание висмута	Недостаточное содержание висмута в электролите
Пятнистость покрытия	Плохая промывка деталей
Образование в электролите черной взвеси	Недостаточное содержание хлористого натрия
Электролит для блестящих покрытий	
Покрытие темное	Наличие примесей солей тяжелых металлов
Покрытие матовое	Недостаточное содержание продукта конденсации в электролите
Несплошность покрытия	Недостаточное содержание вещества ОС-20 в электролите
Покрытие блестящее, темное, хрупкое	Повышенное содержание продукта конденсации в электролите
Покрытие темное, пятнистое	Низкая концентрация формалина в электролите

олова. Процесс химического лужения осуществляется погружением деталей из меди и ее сплавов в раствор.

Состав раствора для химического лужения (г/л) и режим работы следующие:

Двухлористое олово $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	10—20
Тиомочевина $CS(NH_2)_2$	80—90
Соляная кислота HCl (d = 1,19), мл/л	15—17
Хлористый натрий NaCl	75—80
Температура раствора, °С	55—65
Продолжительность операции, мин	25—30

Детали, помещаемые в корзинки или на сетки, в процессе нанесения покрытия должны периодически встряхиваться. Раствор корректировке не подлежит, так как обычно рассчитывается на одноразовое использование для покрытия 50 дм² поверхности в 1 л раствора. Этот же раствор используется для так называемого осветления покрытия из сплава олово—свинец на печатных платах после вытравливания меди в растворе персульфата аммония.

Для химического (контактного) лужения стальных деталей используется раствор 2—5 г/л двухлористого олова ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) в насыщенном растворе сегнетовой соли ($KNaC_4H_4O_6$). Раствор подогревается до 95—100° С.

Детали загружаются в оцинкованные корзины и периодически встряхиваются с целью хорошего перемешивания. Продолжительность обработки зависит от величины покрываемой поверхности и может изменяться в пределах от 10 мин до 2 ч. Для нормальной работы раствора необходимо, чтобы на 1 дм² обрабатываемой поверхности приходилось 12—15 мл раствора.

22. РЕГЕНЕРАЦИЯ ОЛОВА

В связи с высокой стоимостью олова необходимо с забракованных луженых деталей, с обрезков белой жести, с деталей, подвергавшихся частичному азотированию, а также с использованной консервной тары полностью удалять олово для повторного использования его. Наиболее эффективным способом регенерации олова является электрохимический способ анодного растворения.

Электролитом служат 70—90 г/л каустической соды, нагретой до 60—70° С. Детали, с которых следует удалять олово, загружают в специальные приспособления в виде прямоугольных каркасов, обтянутых стальной проволочной сеткой. Приспособления завешивают на анодную штангу ванны. В качестве катодов применяют стальные листы. Для электрохимического растворения олова можно использовать обычные щелочные электролиты, состав которых приведен в п. 18. Отходы белой жести предварительно разрезают ножницами, а консервные банки разрывают на специальных валках. Перед загрузкой в ванну загрязненные консервные банки обезжиривают в горячем щелочном растворе, состоящем из кальцинированной соды, тринатрийфосфата и жидкого стекла, при температуре 80—100° С в течение 30—50 мин.

Растворение анодного олова осуществляется по режимам щелочного лужения. В начале электролиза (когда электролитом служит раствор каустической соды) олово с деталей переходит в раствор, а на катодах выделяется водород. После накопления олова в электролите на катодах осаждается олово в виде губчатого осадка, так как при электрохимической регенерации практически невозможно обеспечить режим анодного процесса, при котором происходит растворение с образованием четырехвалентного олова.

Губчатый осадок олова периодически счищают стальными скребками в ванне с проточной водой, где он хранится на дне ванны до тех пор, пока не накопится достаточное количество для дальнейшей обработки. При окончательной обработке тщательно промытый осадок олова закладывает в стальную форму и прессуют под давлением 300 атм, после чего полученные брикеты сушат при 100—110° С и расплавляют в графитовых тиглях.

При регенерации олова с латунных деталей цинк, попадающий в электролит в виде цинката, оседает на катоде и загрязняет губчатый осадок олова. Для очистки от примесей цинка осадок обрабатывают 15—20-процентным раствором соляной кислоты, которая растворяет цинк в выделением газообразного водорода. После прекращения газовыделения, свидетельствующего об окончании реакции, осадок несколько раз промывают теплой водой и затем подвергают дальнейшей обработке.

23. ДЕКОРАТИВНОЕ ПОКРЫТИЕ КРИСТАЛЛИТ

Оловянное покрытие Кристаллит, разработанное А. П. Эйчисом [12], широко применяется для декоративной отделки различных бытовых приборов. Получение Кристаллита основано на способности олова после термообработки (оплавления) при особых режимах образовывать структуру кристаллов различной величины и формы, создающую, благодаря преломлению световых лучей своеобразную декоративную поверхность, аналогичную изморози на стекле. Технологический процесс получения Кристаллита состоит из гальванического лужения, термообработки покрытия, проявления кристаллического узора, нанесения лаковой пленки.

Гальваническое лужение. Покрытие оловом наносят преимущественно в обычных кислых электролитах толщиной 4—5 мкм. При толщине менее 3 мкм олово почти полностью окисляется в процессе термообработки и становится невозможным получение Кристаллита. При толщине более 5—6 мкм наблюдается каплеобразование при оплавлении, что ухудшает декоративные свойства покрытия.

Термообработка. Наиболее простым способом термообработки является прогрев деталей в воздушной среде, в печах при температуре выше 270° С и последующее охлаждение. Прогрев заканчивается после того, как на поверхности деталей появляются соломенно-желтые цвета побежалости. Особо важной операцией является охлаждение деталей, так как в зависимости от условий теплоотвода получаются кристаллы различной величины и формы. В местах сильного охлаждения образуются резко выраженные центры кристаллизации. Этим пользуются для получения крупных узоров, напоминающих лепестки цветов, листья и т. д.

Проявление кристаллического узора. Проявление кристаллического узора можно осуществлять различными способами: химическим травлением в растворе соляной кислоты, анодным травлением при плотности тока 30—50 А/дм² в том же растворе, однако лучшие результаты дает повторное лужение в кислом электролите при катодной плотности тока 0,1—0,4 А/дм² и соответствующем времени выдержки 20—10 мин. Более подробные сведения о технологии покрытия Кристаллит даны в работе [10].

IV СВИНЦЕВАНИЕ

24. СВОЙСТВА СВИНЦОВОГО ПОКРЫТИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Свинец — химически стойкий металл, не растворяющийся в растворах серной кислоты, а также в слабой соляной кислоте. На воздухе свинец легко окисляется, покрываясь пленками окислов. Едкие щелочи, азотная кислота и многие органические кислоты разрушают свинец.

Стандартный потенциал свинца — 0,13 В, следовательно, в электрохимической паре с железом он является катодом, поэтому не может служить надежным защитным покрытием. Плохие защитные свойства, слабая механическая прочность, малая твердость и электропроводность обусловливают неперспективность свинцовых покрытий в приборостроении и машиностроении. Свинцевание поэтому имеет весьма узкое применение в промышленности, ограничиваясь защитой деталей от воздействия серной кислоты и некоторых газообразных продуктов, а также защитой от воздействия рентгеновских лучей.

В гальванотехнике свинцовые покрытия применяют для защиты подвесочных приспособлений от растворения при таких анодных процессах, как электрополирование в растворах серной, хромовой и фосфорной кислот. Весьма эффективно использование свинцевания для покрытия тонких проволок и различных конструкций, служащих дополнительными анодами при хромировании пресс-форм, волочильных фильер и т. д. Толщина свинцовых покрытий колеблется в пределах 50—2000 мкм в зависимости от назначения покрытия.

Основные физические свойства свинца:

Плотность, г/см^3	11,34
Температура плавления, °С	327
Твердость электролитического свинца, кгс/мм^2	4—7
Электрическое сопротивление, Ом·см	$20{,}7 \cdot 10^{-6}$

25. ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СВИНЦЕВАНИЯ

Для свинцевания в основном используют кислые электролиты, из которых наиболее эффективное применение получили борфтористоводородные, фенолсульфоновые и кремнефтористоводородные электролиты. В этих электролитах свинец находится в виде двухвалентного катиона Pb^{2+}, его электрохимический эквивалент равен 3,866 г/А·ч. Известны плюмбитные электролиты, где свинец находится в форме аниона PbO_2^{2-}, однако практического применения эти электролиты не получили.

Катодная поляризация, как правило, незначительна и повышается за счет введения добавок коллоидного характера.

Данные о скорости осаждения свинца приведены в табл. 24.

Таблица 24. **Скорость осаждения свинца (мкм/ч)**

Плотность тока, А/дм²	Выход по току, %					
	90	91	92	93	94	95
0,5	15,4	15,5	15,7	15,8	16,0	16,2
1,0	30,8	31,1	31,5	31,8	32,1	32,5
2,0	61,6	62,2	63,0	63,6	64,2	65,0
3,0	92,4	93,3	94,5	95,4	96,3	97,5
4,0	123,2	124,4	126,0	127,2	128,4	130,0
5,0	154,0	155,5	157,5	159,0	160,5	162,5

Состав борфтористоводородного электролита (г/л) и режим работы следующие:

Борфтористоводородный свинец $Pb(BF_4)_2$	180—200
Борфтористоводородная кислота HBF_4	40—45
Столярный клей	0,5—1,0
Температура электролита, °С	15—25
Плотность тока $D_к$, А/дм²	$\leqslant 2$
Выход по току, %	90

Борфтористоводородный электролит характеризуется сравнительно низкой рассеивающей способностью и склонен к образованию дендритов на участках, где наблюдается повышенная плотность тока. При больших толщинах (более 100 мкм) для повышения прочности сцепления с основой необходимо поверхность покрываемых деталей подвергать пескоструйной обработке.

Приготовление электролита аналогично приготовлению других борфтористоводородных электролитов.

Состав кремнефтористоводородного электролита (г/л) и режим работы следующие:

Кремнефтористоводородный свинец $PbSiF_6$	80—150
Кремнефтористоводородная кислота H_2SiF_6	20—35
Борная кислота H_3BO_3	5—6
Столярный клей	0,5—1,0
Температура электролита, °С	15—25
Плотность тока $D_К$, А/дм²	1,0—1,2
Выход по току, %	95

Кремнефтористоводородный электролит по эксплуатационным качествам не имеет особых преимуществ по сравнению с борфтористоводородным, но значительно дешевле.

Основной компонент электролита — кремнефтористоводородная кислота. Она получается при взаимодействии кварцевого песка и разбавленной плавиковой кислоты по реакции $SiO_2 + 6HF \rightleftarrows H_2SiF_6 + 2H_2O$.

Для приготовления электролита можно использовать кремнефтористоводородную кислоту, являющуюся отходом при производстве суперфосфата. Однако готовая кислота имеет низкую концентрацию (до 37%), и более концентрированные по содержанию свинца электролиты приготовить трудно. Кремнефтористоводородную кислоту можно приготовить в цеховых условиях, фильтруя плавиковую кислоту через слой песка небольшими порциями, не допуская перегрева, так как в этом случае происходит реакция образования фтористого кремния в виде летучего продукта $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$.

В приготовленную H_2SiF_6 загружают глет или свежеосажденный углекислый свинец, который растворяется по следующей реакции: $Pb(OH)_2 \cdot 2PbCO_3 + 3H_2SiF_6 = 3PbSiF_6 + 2CO_2 + 4H_2O$.

При эксплуатации электролита следует иметь в виду, что основным фактором, определяющим нормальную работу ванны, является правильное соотношение между свинцовой солью и свободной H_2SiF_6. При избытке H_2SiF_6 отмечается газовыделение на катоде, обусловливающее ухудшение качества покрытия, и значительное падение выхода по току. При недостатке H_2SiF_6 происходит ее гидролиз с образованием фтористоводородного водорода, отравляющего атмосферу цеха.

Основным компонентом фенолсульфонового электролита является фенолсульфоновый свинец; $Pb(C_6H_5OSO_3)_2$ — соль фенолсульфоновой кислоты, получаемой в результате сульфирования фенола по реакции $C_6H_5OH + H_2SO_4 = C_6H_5OSO_3H + H_2O$.

Фенолсульфоновая кислота, реагируя с соединениями свинца, образует соответствующую соль $2C_6H_5OSO_3H + PbCO_3 = Pb(C_6H_5OSO_3)_2 + 2H_2O + CO_2$.

Состав электролита (г/л) и режим работы следующие:

Свинцовая соль парафенолсульфоновой кислоты $Pb(C_6H_5OSO_3)_2$	140—200
Фенолсульфоновая кислота $C_6H_4SO_3HOH$	20—40
Столярный клей	0,5—1
Температура электролита, °C	18—60
Плотность тока $D_К$, А/дм²	0,5—1,0
Выход по току, %	90—95

Особенностью приготовления фенолсульфоновой кислоты является соблюдение условий сульфирования, которые состоят в следующем: в чугунный или эмалированный сульфатор загружают фенол и нагревают до плавления (45° С), после чего небольшими порциями добавляют концентрированную H_2SO_4 на 10—20% больше, чем фенола. Затем при непрерывном перемешивании доводят температуру до 100—110° С и смесь выдерживают в течение 24 ч.

Преимуществом фенолсульфонового электролита является возможность получения из него более светлых осадков свинца, которые имеют значительно лучшую адгезию покрытия с основным металлом.

Щелочные электролиты отличаются простотой, доступностью исходных продуктов и менее трудоемким процессом приготовления.

В настоящее время получены весьма удовлетворительные результаты, обеспечивающие возможность промышленного применения свинцовых щелочных электролитов. В этих электролитах свинец находится в виде плюмбита K_2PbO_2 так же, как и цинк в цинкате, и осаждается на катоде за счет ионов свинца, образующихся при диссоциации аниона. Состав щелочных электролитов приведен в табл. 25.

Таблица 25. **Состав щелочных электролитов и режим работы**

Компонент (г/л) и режим работы	Электролит	
	№ 1	№ 2
Уксуснокислый свинец $Pb(C_2H_3O_2)_2$	75	—
Свинец (в пересчете на металл)	—	80—100
Едкий натр $NaOH$	200	140—180
Сегнетова соль $KNaC_4H_4O_6$	50	—
Глицерин $C_3H_5(OH)_3$	—	50—60
Канифоль	6	—
Олово (в виде станната)	—	0,3—1,0
Температура электролита, °С	60—70	20—60
Плотность тока $D_К$, А/дм²	1,5	0,5—2,0
Выход по току, %	100	100

Примечание. Верхнему пределу температуры соответствует верхний предел плотности тока.

Щелочной электролит можно приготовить двумя способами: химическим растворением свежеосажденного $Pb(OH)_2$ в нагретом до 80° С растворе KOH или $NaOH$ и анодным растворением металлического свинца в щелочном растворе с пористой диафрагмой.

Растворимость плюмбита натрия (или калия) в щелочном растворе весьма ограничена, и при охлаждении раствора плюмбит выпадает в осадок, поэтому анодное растворение электролита необходимо производить при подогреве его до 60° С.

Осаждение свинца из раствора плюмбита без каких-либо добавок сопровождается образованием дендритов. Подогрев уменьшает возможность дендритообразования при толщине покрытия до 15 мкм. Введение в электролит добавок Sn^{4+} в количестве 0,3—1,0 г/л и Hg^{2+} до 1—2 г/л еще более задерживает рост дендритов. Сегнетова соль препятствует пассивации анодов, в результате чего получается более стабильный состав электролита в процессе работы.

Наибольший эффект достигается введением до 50 г/л глицерина, что способствует повышению растворимости свинца за счет перехода его в глицераты. Поэтому представляется возможным осаждение покрытия толщиной

до 1200 мкм при плотности тока $D_к$ = 0,5 А/дм² без перемешивания.

Перемешивание позволяет применить плотность тока 2—3 А/дм² и получить осадки толщиной до 400—500 мкм. Добавка глицерина способствует также хорошему растворению свинцового анода, обеспечивая отсутствие поляризации анода. Анодный и катодный выходы по току практически равны 100%.

Существенным недостатком щелочного электролита является отсутствие хорошего сцепления покрытия со сталью; для получения прочного сцепления необходимо давать подслой меди или никеля толщиной 0,2—0,5 мкм.

Наличие в борфтористоводородных и кремнефтористоводородных электролитах фтористых соединений обусловливает специфические требования к футеровке ванн. Химически наиболее устойчивой является футеровка такими материалами, как винипласт, резина и другие

Таблица 26. **Неполадки при свинцевании**

Характеристика неполадок	Причина
Крупнокристаллический осадок по всей поверхности	Недостаток клея; высокая температура; пониженное содержание свободной кислоты
Образование шлама из фтористого свинца	Недостаточное количество борной кислоты при составлении электролита
Плохое сцепление покрытия с изделием	Наводороживание изделий в процессе травления и обезжиривания; недостаточная очистка поверхности металла
Неравномерность осадка на отдельных участках поверхности изделий	Плохая рассеивающая способность электролита
Наросты на краях изделий; значительное газовыделение на катоде во время работы	Высокая катодная плотность тока; избыток свободной кислоты

подобные материалы. Свинцовая футеровка в этом случае непригодна вследствие химического и электрохимического разрушения ее; нельзя также применять керамические или эмалированные ванны.

При эксплуатации ванн свинцевания, как и при других гальванических процессах, следует не допускать занесения в электролит солей других металлов (главным образом солей меди, сурьмы) и своевременно корректировать электролиты по данным химического анализа. Добавку клея и других коллоидных веществ необходимо производить по мере ухудшения внешнего вида покрытия.

Основные неполадки, встречающиеся при свинцевании, приведены в табл. 26.

V ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

26. ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ВАННАХ

Для хорошего качества покрытий необходимо следить за чистотой электролитов, не допуская попадания в них вредных примесей, тщательно подготовлять поверхность деталей перед нанесением покрытий и соблюдать следующие основные правила работы на ваннах.

1. Для постоянства состава электролита и равномерного распределения покрытия на деталях необходимо поддерживать отношение катодной поверхности к анодной равным 1:1 или 1 : 2. При этом поверхность анода, обращенная к стенке ванны, берется за половину.

2. Вода для приготовления электролитов должна иметь жесткость не более 5 мг-экв/л; общее содержание солей в воде должно составлять не более 120 мг/л.

3. Не допускать падения деталей с подвесочных приспособлений на дно ванны, так как упавшие детали, растворяясь, загрязняют электролит солями меди, железа, цинка.

4. Тщательно обезжиривать и промывать детали во избежание заноса с деталями органических примесей (масла) и травильных растворов.

5. Не допускать попадания смазочных масел в электролит с монорельсов, тельферных устройств и других узлов механизированных и автоматических линий, расположенных над ваннами.

6. Своевременно очищать штанги ванн, контакты, крючки и другие токонесущие части от окислов.

7. Своевременно фильтровать электролиты, освобождая их от механических примесей, накапливающихся при длительной работе, заключать аноды в чехлы из хлориновой ткани, чтобы не допускать попадания анодного шлама в электролиты.

8. В стальных ваннах для щелочных электролитов, не имеющих облицовки пластиками, не следует допускать близкого расположения анодов к стенкам и дну ванны во избежание утечек тока к стенкам ванны. Утечки тока вызывают осаждение покрытия на стенках ванны (катодные участки) и разрушение ванн (анодные участки).

9. В ваннах щелочного лужения следует применять аноды в виде узких пластин, так как при наличии широких анодов их рабочая часть, обращенная к стенкам ванны вследствие пониженной плотности тока, остается не пассивированной. Такие металлы, как кадмий, олово, свинец, являются весьма дефицитными и дорогостоящими, поэтому технологические процессы должны осуществляться таким образом, чтобы унос солей металлов с промывными водами в канализационные стоки был минимален.

Для улавливания электролита, уносимого деталями после извлечения их из ванн, рекомендуется установить над ванной дополнительную штангу на стойках, на которую завешивать подвески с деталями по мере разгрузки ванны.

Выдержка деталей над ванной в течение 1—2 мин дает возможность стечь в ванну большей части захваченного деталями электролита.

Промывку деталей необходимо выполнять в двух ваннах: с непроточной водой (ванна-улавливатель); и с проточной водой (желательно каскадного типа). Применяя такой способ промывки деталей после покрытия, включая выдержку деталей над ванной, потери металла можно снизить в 10—15 раз.

Вода из ванн-улавливателей, содержащая соли металлов, используется для доливки до уровня рабочих ванн. В том случае, если в рабочих ваннах уровень сохраняется стабильным, извлечение металлов из ванн-улавливателей можно осуществлять способом внутреннего электролиза, который особо эффективен для растворов, содержащих ионы кадмия, олова и свинца.

Способ улавливания заключается в следующем: по одной из стенок ванны-улавливателя располагаются пластины из цинка или магния (эти металлы являются электроотрицательными), по другой стенке — пластины из нержавеющей стали. Пластины магния и нержавеющей стали замыкаются с помощью медного провода, образуя гальванический элемент, в котором магний выполняет роль анода (растворимого электрода), а нержавеющая сталь — роль катода. В результате прохождения тока, вызванного наличием разности потенциалов, на пластине из нержавеющей стали осаждается металл, соль которого в малой концентрации содержится в воде. Металл выде-

ляется обычно в виде порошка, который легко снимается с пластин из нержавеющей стали и может утилизироваться различными путями. В сточные воды соли кадмия, олова или свинца практически не попадают.

27. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ ПОКРЫТИЙ

Детали с покрытием осматриваются невооруженным глазом при освещении рассеянным светом. На покрытии не допускаются непокрытые участки поверхности, отслаивание, образование вздутий, шероховатость, губчатые и рыхлые осадки металла. Покрытия должны быть светлыми, гладкими и блестящими, если они получены в электролитах с блескообразующими добавками. Пассивированные цинковые и кадмиевые покрытия не должны иметь темно-коричневого цвета.

Отдельные дефекты покрытия в соответствии с требованиями ГОСТ 3002—70*** допускаются в ограниченном количестве. К ним относятся: следы от подвесочных приспособлений, следы (потеки) от воды, отсутствие покрытия в трудно доступных участках поверхности детали (внутренние полости трубчатых изделий, места нахлеста сварочных швов, поры литья и паяных соединений). Допускаются также незначительные повреждения на анодных покрытиях (цинк, кадмий) в виде очень мелких неглубоких царапин.

Прочность сцепления в соответствии с ГОСТ 16875—71 проверяют нанесением сетки царапин с помощью стального острия. Покрытие считается качественным, если в точках пересечения царапин не происходит отслаивания в виде мелких чешуек металла. Для листовых материалов прочность сцепления определяется изгибом под углом 90° в обе стороны. Изгибание производят до тех пор, пока не произойдет излома. Покрытие считается качественным, если в местах излома не происходит отслаивания.

Для проволок диаметром до 2 мм прочность сцепления покрытия проверяют навивкой проволоки на стержень утроенного диаметра до 10—15 витков, плотно прилегающих друг к другу. Покрытие не должно растрескиваться или отслаиваться.

Толщина покрытия является одним из важнейших параметров, определяющих коррозионную устойчивость

изделий, поэтому определение толщины покрытия является необходимой контрольной операцией. Обычно контролю на толщину слоя покрытия подвергаются от 1 до 3% деталей из каждой партии. В соответствии с ГОСТ 16875—71 используются различные методы определения толщины покрытия как на готовых деталях, так и образцах-свидетелях, завешиваемых в ванне одновременно с деталями.

На ряде предприятий практикуется контроль толщины покрытия в процессе его нанесения путем периодического извлечения одной—двух деталей из ванн и проверка толщины слоя покрытия на них. Разрешение на выгрузку деталей из ванн дается после того, как достигнута требуемая толщина покрытия. Подобная практика оправдывается в том случае, когда рабочие не имеют еще должной квалификации или в условиях многономенклатурного мелкосерийного производства, когда за одну загрузку помещают разнохарактерные по форме детали и не представляется возможным правильно определить суммарную поверхность покрываемых деталей.

28. УДАЛЕНИЕ ДЕФЕКТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Цинковое покрытие удаляется химическим растворением его в растворе (г/л) следующего состава и режима:

Кислота соляная HCl	50—100
Катапин КИ-1	3—5
Температура раствора, °С	15—25

Катапин КИ-1 вводится для того, чтобы уменьшить воздействие кислот на металл основы — сталь.

Кадмиевое покрытие с деталей из стали и медных сплавов удаляется без воздействия на металл основы в одном из следующих растворов (г/л):

1. Азотнокислый аммоний NH_4NO_3	450—550
2. Азотнокислый аммоний NH_4NO_3	100—150
Соляная кислота HCl	10—12
Температура растворов, °С	15—25

Оловянное покрытие с деталей из стали без повреждения основы удалятся анодным растворением в растворе, содержащем 50—100 г/л едкого натра при температуре раствора 60—70° С и плотности тока $D_к = 3 \div 5$ А/дм². Материал катода — сталь.

С деталей из меди и ее сплавов покрытие растворяется химически в растворе следующего состава (г/л) и режима работы:

Соляная кислота (плотность 1,18) HCl, л	1
Окись сурьмы Sb_2O_3	12
Вода, мл	125
Температура раствора, °С	15—25

Контактно выделившуюся сурьму следует удалять с поверхности деталей в 10-процентном горячем растворе щелочи.

Сплав олово—висмут удаляется с деталей из черных и цветных металлов химическим растворением в концентрированной соляной кислоте (плотность 1,19), разбавленной водой в отношении 1 : 1. Температура раствора 50—60° С.

Раствор является весьма агрессивным по отношению к стали, поэтому повторное удаление покрытия производить не рекомендуется. Сплав олово—висмут можно удалять также анодным растворением при плотности тока 3—5 А/дм^2 в растворе, содержащем едкий натр 10—20 г/л при температуре 60—70° С.

Недоброкачественные свинцовые покрытия можно удалять химическим или электрохимическим способами. Наиболее удобен электрохимический способ, заключающийся в анодном растворении свинца в 10-процентном растворе NaOH при температуре 60—70° С и плотности тока $D_к = 1 \div 3$ А/дм^2.

Растворение свинца химическим способом осуществляется в растворе следующего состава (г/л) и режима работы:

Кальцинированная сода Na_2CO_3	300—450
Хромовокислый натрий Na_2CO_3	80—130
Температура раствора, °С	60—85

29. МАТЕРИАЛЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ЦИНКОВАНИИ, КАДМИРОВАНИИ, ЛУЖЕНИИ И СВИНЦЕВАНИИ

Характеристики анодов, применяемых при нанесении покрытий, представлены в табл. 27.

Материалы, применяемые при нанесении покрытий цинком, кадмием, оловом и свинцом, представлены в табл. 28.

Таблица 27. **Аноды для гальванических ванн**

Материал анода	Марка	ГОСТ или ТУ	Допустимое содержание примесей, %
Цинк	Ц0; Ц1; Ц2	1180—71	Pb < 0,003; Fe < 0,07; Cu < 0,002; As < 0,005; Sn < 0,002; Sb < 0,005; Bi < 0,002
Кадмий	Кд0; Кд1	ТУ 48-02-68—71	
Олово отливается непосредственно в цехе в поддоны из кровельного железа	01; 02	860—60 *	Pb < 0,04; S < 0,015; Si < 0,01; As < 0,015; Cu < 0,01; Bi < 0,01; Al < 0,002; Zn < 0,002
Свинец	С0; С1; С2	3778—74	Fe < 0,001; Sb < 0,001

Таблица 28. **Материалы**

Наименование	ГОСТ или ТУ	Квалификация
Альдегид уксусный CH_3COH	9585—61	ч.
Аммиак водный NH_4OH	9—67	техн.
» » NH_4OH	3760—64	ч.
Аммоний азотнокислый NH_4NO_3	5.1624—72	»
Аммоний ванадиевокислый NH_4VO_3	9336—60	ч. д. а.
Аммоний двухромовокислый $(NH_4)_2Cr_2O_7$	3763—64	ч.
Аммоний сернокислый $(NH_4)_2SO_4$	10873—73	техн.
Аммоний фтористый кислый NH_4HF_2	9546—60	ч.
Аммоний хлористый (нашатырь) NH_4Cl	2210—73	техн.
Аммоний надсернокислый $(NH_4)_2S_2O_8$	5.1057—71	ч.

Продолжение табл. 28

Наименование	ГОСТ или ТУ	Квалификация
Ангидрид хромовый CrO_3	2548—69	техн.
Ацетон CH_3COCH_3	2603—71	ч.
Барий азотнокислый $Ba(NO_3)_2 \cdot H_2O$	1713—72	техн.
Барий углекислый $BaCO_3$	2149—65	»
Бария гидрат окиси $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	10848—72	»
Бихромат натрия $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	2651—70	»
Блескообразующая добавка БЦУ	ТУ6 ЛитССР 45—73	—
Вещество вспомогательное ОП-7 и ОП-10	8433—57	—
Висмут сернокислый $Bi(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$	МРТУ 6-09-6595—70	ч.
Висмут азотнокислый $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	4110—62	
Водорода перекись (пергидроль) H_2O_2	177—71	техн.
Гидрохинон (парадиоксибензол) $C_6H_4O_2$	19627—74	»
Глицерин $C_3H_5(OH)_3$	6259—71	ч. д. а.
Диспергатор НФ	6848—73	техн.
Диэтиламин солянокислый $(C_2H_5)_2NH \cdot HCl$	13279—67	ч.
Декстрин	6034—51	техн.
Желатина фотографическая	317—63	ч.
Ингибитор И-1-Е	ТУ3840.327—72	»
Кадмий сернокислый $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$	4456—71	»
Кадмия окись CdO	11120—65	»
Калий двухромовокислый $K_2Cr_2O_7$	4220—65	»
Калий фосфорнокислый пиро $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$	ТУ 6-09-3539—74	»
Калий фтористый $KF \cdot 2H_2O$	5.1388—72	»
Канифоль сосновая	1943—73	техн.
Квасцы алюмокалиевые $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	15028—69	»
Кислота азотная концентрированная HNO_3	4461—67	ч.
Кислота борная H_3BO_3	9656—61	»
Кислота борфтористоводородная HBF_4	ТУ 6-09-2577—72	»
Кислота кремнефтористая H_2SiF_6	МРТУ 6-09-4820—67	»

Наименование	ГОСТ или ТУ	Квалификация
Кислота серная аккумуляторная H_2SO_4	667—73	техн.
Кислота соляная HCl	1382—69	»
Кислота фтористоводородная (плавиковая) HF	2567—73	»
Клей мездровый	3252—46	»
Купорос медный $CuSO_4 \cdot 2H_2O$	2142—67	»
Купорос цинковый $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	8723—58	»
Масло древесносмоляное	ТУ 750—57	—
» касторовое	6757—73	техн.
Натрий двухромовокислый $Na_2Cr_2O_7$	4237—66	ч.
Натрий едкий улучшенный $NaOH$	11078—71	техн.
Натрий оловяннокислый мета $Na_2SnO_3 \cdot 3H_2O$	ТУ 6-09-1506—72	ч.
Натрий пирофосфорнокислый $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$	342—66	»
Натрий сернистый $Na_2S \cdot 9H_2O$	596—70	техн.
Натрий сернокислый $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	6318—68	»
Натрий уксуснокислый $Na_2C_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$	2080—63	»
Натрий фтористый NaF	4463—66	ч.
Натрий хлористый $NaCl$	4233—66	»
Натрий цианистый $NaCN$	8464—69	техн.
Натр едкий $NaOH$	4328—66	ч.
Нафталин 1,5 дисульфокислота (динатриевая соль) $C_{10}H_6(SO_3Na)_2$	МРТУ 6-09-2931—66	—
Никель сернокислый $NiSO_4 \cdot 7H_2O$	4465—74	ч.
Олово двухлористое $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	4780—72	техн.
Олово сернокислое $SnSO_4$	ТУ 6-09-1502—72	ч. д. а
Олово четыреххлористое кристаллическое $SnCl_4 \cdot 5H_2O$	НКТП 5390/21	техн.
Пассивирующая соль Ликонда 1	ТУ 6-18-134—72	—
Препарат Мажеф	6193—52	техн.
Препарат ОС-20, марка В	10730—64	»
Продукт ДЦУ	6858—69	—
Продукт У	ТУ 4250—52	—

Продолжение табл. 28

Наименование	ГОСТ или ТУ	Квалификация
Свинец углекислый $PbCO_3$	10275—74	ч. д. а.
Свинца окись PbO	9199—68	ч.
Тиомочевина $(NH_2)_2CS$	6344—73	»
Ткань фильтровальная (капрон)	18436—73	—
Ткань полипропиленовая	ТУ-17-4029—70	—
Трилон Б	10652—73	ч. д. а.
Уротропин $(CH_2)_6N_4$	1381—73	техн.
Цинк окись ZnO	10262—73	ч.
Цинк сернокислый $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	4174—69	»

Список литературы

1. **Вячеславов П. М., Никитина О. А., Потапов В. И.** Электроосаждение цинка из цинкатных электролитов с выравнивающими добавками. — В кн.: Теория и практика применения защитно-декоративных покрытий металлами и сплавами. Киев, «Знание», с. 2—3.

2. **Грачева М. П.** Гальванотехника при изготовлении предметов бытового назначения. М., «Легкая индустрия», 1970. 256 с.

3. **Каданер Л. И.** Гальваностегия. Киев, «Техника», 1964. 310 с.

4. **Ковязина Л. И.** Кадмирование в тилонатном электролите. — В кн.: Новая технология гальванических покрытий. Киров, «Знание», 1971, с. 23—26.

5. **Лайнер В. И.** Защитные покрытия металлов. М., «Металлургия», 1974. 558 с.

6. **Ляхов Б. Ф., Кудрявцев В. Н.** Устранение наводороживания стали при электроосаждении из цианистых электролитов кадмиевых и цинковых покрытий, легированных титаном. — В кн: Высокопроизводительные электролиты для нанесения металлических покрытий. ЛДНТП, 1975, с. 21—25.

7. **Никандрова Л. И.** Химические способы получения металлических покрытий. Библиотечка гальванотехника, вып. 9. Л., «Машиностроение», 1971. 103 с.

8. **Павловская К. К.** Борфтористоводородный электролит цинкования. — В кн.: Антикоррозионные и декоративные покрытия. УкрНИИ, НТИ, 1973, с. 4—8.

9. **Прикладная** электрохимия. Л., «Химия», 1974. 535 с. Авт.: А. Ф. Алабышев, П. М. Вячеславов, А. А. Гальнбек, П. Б. Животинский, А. Л. Ротинян, Н. П. Федотьев.

10. **Пурин Б. А.** Электроосаждение ряда металлов из комплексных (нецианистых) электролитов. ЛДНТП, 1975. 46 с.

11. **Стрекалов П. В.** Атмосферная коррозия цинковых и кадмиевых покрытий в тропическом и субтропическом климате. — «Защита металлов», 1968, т. IV, № 5, с. 590—593.

12. **Эйчис А. П.** Металло-лаковые покрытия. Киев, «Техника», 1975. 174 с.

13. **Ямпольский А. М., Ильин В. А.** Краткий справочник гальванотехника. Л., «Машиностроение», 1972. 222 с.

Оглавление

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МАШИНОСТРОЕНИЕ»

БИБЛИОТЕЧКА ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

ПЕРЕЧЕНЬ ВЫПУСКОВ

1. С. Я. Грилихес. Обезжиривание, травление и полирование металлов

2. В. А. Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание

3. А. М. Ямпольский. Меднение и никелирование

4. М. Б. Черкез, Л. Я. Богорад. Хромирование

5. П. М. Вячеславов. Электролитическое осаждение сплавов

6. А. М. Ямпольский. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов

7. С. Я. Грилихес. Оксидные и фосфатные покрытия металлов

8. В. А. Ильин. Металлизация диэлектриков

9. П. М. Вячеславов, Н. М. Шмелева. Методы испытаний электролитических покрытий

21 коп.

